

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004501

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-075235
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 5 2 3 5
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

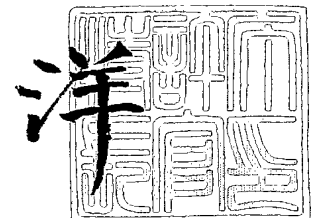
J P 2 0 0 4 - 0 7 5 2 3 5

出 願 人 三井金属鉱業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 6 1 3 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 MMS0090-P
【提出日】 平成16年 3月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
H05K 01/03
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市鎌倉橋 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社 銅箔事業本部 銅箔事業部内
永谷 誠治
【氏名】
【特許出願人】
【識別番号】 000006183
【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100124327
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉村 勝博
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 219417
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔であって、

当該キャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔の表面に接合界面層を備え、その接合界面層上に両面が平滑な電解銅箔層を備え、当該電解銅箔層の上に樹脂層を備えることを特徴とする絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 2】

前記樹脂層は、20～80重量部のエポキシ樹脂（硬化剤を含む）、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなる樹脂組成物を用いて形成したものである請求項 1 に記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 3】

前記樹脂層の形成に用いる樹脂組成物の構成に用いる芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、芳香族ポリアミドとゴム性樹脂とを反応させることで得られるものである請求項 2 に記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 4】

前記樹脂層は、誘電体フィラーを含有したものである請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔

【請求項 5】

前記樹脂層は、骨格材を含有したものである請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 6】

電解銅箔層の樹脂層との接触面に防錆処理層を備える請求項 1～請求項 5 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 7】

前記防錆処理層は、ニッケル-亜鉛合金で構成した請求項 6 に記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 8】

前記防錆処理層は、ニッケル-亜鉛合金層とクロメート層とで形成されたものである請求項 6 又は請求項 7 に記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。 _

【請求項 9】

前記防錆処理層を構成するニッケル-亜鉛合金は、不可避不純物を除き、ニッケルを 50 wt %～99 wt %、亜鉛を 50 wt %～1 wt % 含有するものである請求項 7 又は請求項 8 に記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。 _

【請求項 10】

電解銅箔層と樹脂層との間にシランカップリング剤処理層を備える請求項 6～請求項 9 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 11】

前記シランカップリング剤処理層は、アミノ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤を用いて形成したものである請求項 10 に記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。 _

【請求項 12】

電解銅箔層は、0.5 μm ～12 μm の厚さである請求項 1～請求項 11 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。 _

【請求項 13】

電解銅箔層は、その両面が表面粗さ（ R_z ）が2 μm 以下である請求項 1～請求項 12 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔。

【請求項 14】

請求項 1～請求項 13 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を用いて得られる銅張積層板。

【請求項 15】

請求項 1～請求項 13 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を用いて得られるプリント配線板。

【請求項 16】

請求項 1～請求項 13 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を用いた多層銅張積層板の製造方法であって、以下の工程 A～工程 F を備えることを特徴とした多層銅張積層板の製造方法。

工程 A： 内層用両面張り銅張積層板にスルーホール若しくはビアホールを形成するための孔明加工を施し、必要に応じてデスミア処理等の残渣除去処理を施す。

工程 B： 前記スルーホール若しくはビアホールを形成するための孔明加工部の内壁に層間導通金属層を形成する層間導通薄付け銅メッキ処理を行う。

工程 C： 層間導通薄付けメッキ処理の終了した内層用両面張り銅張積層板の表面にメッキレジスト層を形成し、回路形成を行わない部位のメッキレジスト層が残留するように当該メッキレジスト層にメッキレジスト回路を露光し、現像する。

工程 D： メッキレジスト層が除去された部位に電解銅メッキで銅を析出させ、内層回路形状を形成し、メッキレジスト層を剥離し、メッキレジスト層の下部に位置する前記内層用両面張り銅張積層板の銅箔層をエッチング除去することで内層回路基板を得る。

工程 E： 前記内層回路基板の両面若しくは片面に、請求項 1～請求項 12 のいずれかに記載の絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の樹脂層を当接させ、熱間プレス成形し張り合わせ、キャリア箔を除去し、3 層以上導体層を備える多層銅張積層板を得る。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の多層銅張積層板の外層銅箔をエッチング加工して多層プリント配線板とする製造方法であって、以下に示す工程 1～工程 4 に示す外層銅箔層の加工プロセスを備えることを特徴とした多層プリント配線板の製造方法。

工程 1： 多層銅張積層板の外層部にブラインドビアホール等を形成するための孔明加工を施し、必要に応じてデスミア処理等の残渣除去処理を施す。

工程 2： 前記ブラインドビアホール等を形成するための孔明加工部の内壁に層間導通金属層を形成する層間導通薄付け銅メッキ処理を行う。

工程 3： 層間導通薄付けメッキ処理の終了した多層銅張積層板の外層銅箔表面にメッキレジスト層を形成し、回路形成を行わない部位のメッキレジスト層が残留するように当該メッキレジスト層にメッキレジスト回路を露光し、現像する。

工程 4： メッキレジスト層が除去された部位に電解銅メッキで銅を析出させ、外層回路形状を形成し、メッキレジスト層を剥離し、メッキレジスト層の下部に位置する前記多層銅張積層板の外層銅箔層をエッチング除去することで外層回路を形成し、多層プリント配線板を得る。

【書類名】明細書

【発明の名称】絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔、銅張積層板、プリント配線板、多層銅張積層板の製造方法及びプリント配線板の製造方法

【技術分野】**【0001】**

本件出願に係る発明は、絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔、この絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を用いて得られる銅張積層板及びプリント配線板、及び当該絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を用いる多層プリント配線板の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来のプリント配線板製造に用いられてきた銅箔は、特許文献1をはじめ多くの文献に開示されているように、その片面に微細な銅粒を付着させる等により凹凸を形成する粗化处理が施されている。プリプレグ等の基材樹脂との張り合わせを行う際に、銅箔の粗化处理の凹凸形状が基材樹脂内に埋まり込みアンカー効果を得ることで、銅箔と基材樹脂との密着性を得てきたのである。

【0003】

電解銅箔の場合を例に取れば、電解銅箔の基体をなすバルク銅層は、ドラム形状をした回転陰極と、その回転陰極の形状に沿って対向配置する鉛系陽極等との間に、銅電解液を流し、電解反応を利用して銅を回転陰極のドラム表面に析出させ、この析出した銅が箔状態となり、回転陰極から連続して引き剥がして得られるものである。

【0004】

このようにして得られた電解銅箔の回転陰極と接触していた面は、鏡面仕上げされた回転陰極表面の形状が転写したものとなり、光沢を持ち滑らかな面であるため光沢面と称する。これに対し、析出サイドであった溶液側の表面形状は、析出する銅の結晶成長速度が結晶面ごとに異なるため、山形の凹凸形状を示すものとなり、これを粗面と称する。通常は、この粗面が銅張積層板を製造する際の絶縁材料との張り合わせ面となるのである。

【0005】

次に、この未処理箔は、表面処理工程により、粗面への粗面化处理と防錆処理とが施される。粗面への粗化处理とは、硫酸銅溶液中で、いわゆるヤケメッキ条件の電流を流し、粗面の山形の凹凸形状に微細銅粒を析出付着させ、直ちに平滑メッキ条件の電流範囲で被せメッキする事で、微細銅粒の脱落を防止するものである。従って、微細銅粒を析出付着させた粗面のことを「粗化面」と称して用いている。そして、必要に応じて防錆処理等が施され電解銅箔が完成するのである。

【0006】

ところが、近年は、プリント配線板を内蔵する電子デバイスの軽薄短小化、高機能化の流れを受け、プリント配線板の配線密度に対する要求も年々高まっている。しかも、製品品質としての向上を求められ、エッチングにより形成される回路形状の精度にも高度の要求がなされ、インピーダンスコントロールを完全に行えるレベルの回路エッチングファクターが求められてきたのである。

【0007】

そこで、このような回路のエッチングファクターの問題を解決しようと、特許文献2に開示されているように、粗化处理を行っていない銅箔の表面に、基材樹脂との接着性を確保するため2層の組成の異なる樹脂層を設けて、粗化处理がなくとも良好な張り合わせ密着性等を得ようとする試みがなされてきた。しかも、エッチング後の回路形状を良好な状態に保つために、エッチングする銅箔層をより薄くする事が望まれてきた。この要求に応えるため、特許文献3に開示しているように、本件出願人及び発明者等はキャリア箔付電解銅箔を古くから市場に提供してきた。キャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔が電解銅箔層に張り合わされた状態で支持体としての役割を果たすため、銅箔層の薄層化が容易で、ハンドリングも容易でシワの発生もなく、銅箔面の汚染もないという利点があるのである。

【0008】

【特許文献1】特開平05-029740号公報

【特許文献2】特開平11-10794号公報

【特許文献3】特開2000-43188号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、本件発明者等の知る限りにおいて、特許文献2に開示の樹脂付銅箔を用いても、粗化处理のない銅箔表面では、基材樹脂に対する安定した密着性を得ることが出来ないことが判明してきた。しかも、2層の組成の異なる樹脂層を設けているため、当該樹脂層の製造には2回以上の塗工工程を必要とし、製造コストの上昇を招くものであった。

【0010】

一方で、仮に、粗化处理していない銅箔をプリント配線板製造に用いることが出来れば、前述した銅箔の粗化处理工程を省略することが可能となる。その結果、生産コストの大幅な低減が可能であり、近年の国際的な価格競争を勝ち抜くことが可能となるのも事実である。しかも、銅箔の粗化处理がないとすれば、回路エッチングにおいて粗化处理部分を溶解するためのオーバーエッチングタイムを設ける必要がなくなりトータルエッチングコストの削減が可能で、得られる回路のエッチングファクターは飛躍的に向上することが考えられるのである。

【0011】

以上のことから、粗化处理を施していない銅箔をプリント配線板に用いることは、業界において殆どあきらめられた技術でもあったのである。反言すれば、粗化处理を施していない銅箔をプリント配線板の製造に用いることが出来れば、プリント配線板のトータル製造コストを著しく削減することができる。そして、この課題をキャリア箔付電解銅箔で達成できれば、銅箔層の現実的な薄層化が可能であり、市場に与える効果は計り知れないものとなるのである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、本件発明に係る絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔に想到したのである。以下、「絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔」、「多層プリント配線板の製造方法」等の項目に分けて説明することで、本件発明の内容を詳説する。

【0013】

<絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔>

本件発明に係る絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔（以下、単に「樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔」と称する。）は、基本的な構成として、キャリア箔の表面に接合界面層を備え、その接合界面層上に両面が平滑な電解銅箔層を備え、当該電解銅箔層の上に樹脂層を備えるのである。図1に、この樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔1aの断面を層構成が分かるように模式的に示している。

【0014】

ここで電解銅箔層2の両面は、出来る限り平滑で凹凸のない表面であることが望ましく、樹脂層には平滑な銅箔表面であっても良好な接着性を確保できる樹脂組成を採用することが必要となってくる。以下、構成要素ごとに説明を加えていくこととする。

【0015】

[キャリア箔]

ここで用いるキャリア箔3は、特に材質は限定していない。キャリア箔としてアルミニウム箔、銅箔、表面をメタルコーティングした樹脂フィルムなど、キャリアとして用いることの可能な全てのものを含む概念として用いている。但し、接合界面層の種類に応じて

選択的に用いればよいのである。しかしながら、電解銅箔層はキャリア箔に通電して電析させて形成するものであるため、キャリア箔は通電可能でなければ電解銅箔層の形成が不可能となるため、金属成分が表面に存在するものでなければならない。また、キャリア箔としての厚さについても、特に限定はない。工業的視点から、箔としての概念は、一般に $200\mu\text{m}$ 厚以下のものを箔と称しており、この概念を用いれば足りるものである。

【0016】

特に、キャリア箔 3 に電解銅箔を使用することが有利となる。通常電解銅箔は、電解工程と表面処理工程とを経て製造されるものであり、主には電気、電子産業の分野で用いられるプリント配線板製造の基礎材料として用いられるものである。そして、キャリア箔に用いる電解銅箔は、 $12\mu\text{m}$ ～ $210\mu\text{m}$ の厚さのものを好ましい。ここで、キャリア箔として使用する電解銅箔の厚みを $12\mu\text{m}$ ～ $210\mu\text{m}$ としたのは、キャリア箔として $9\mu\text{m}$ 以下の極薄銅箔の皺の発生を防止する補強材としての役割を果たすためには、最低 $12\mu\text{m}$ 程度の厚さを必要とし、上限の $210\mu\text{m}$ 以上の厚さとなると、箔という概念を越え、むしろ銅板に近いものであり、巻き取ってロール状態とすることが困難となるからである。

【0017】

従来キャリア箔として使用されていたアルミ圧延材は、圧延法により得られるものであり、その箔に圧延油が付着することが避けられない、また酸化防止を考慮して油成分を塗布する場合もある。これらをキャリア箔として使用する場合には、キャリア上へ銅を析出させる際の障害となるため、工程内で油分の除去が必要となる。電解銅箔であれば、その製造法からして、不可避免的に油分が付着することもなく、たとえ酸化被膜が出来ても、容易に酸洗除去することが可能であり、工程数の削減又は工程管理を容易にすることができ、リサイクルも容易となるのである。

【0018】

[接合界面層]

接合界面層 4 は、キャリア箔 3 と電解銅箔層 2 との間に挟持された状態で存在するものである。この接合界面層は、キャリア箔を引き剥がして除去する事のできるピールブルタイプのものである事が望ましい。このような接合界面の形成には、特許文献 3 に開示されているような有機剤を用いて形成した有機系接合界面とすることが好ましいのである。キャリア箔の引き剥がし強度が低位で安定化するからである。ここで言う有機剤は、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸の中から選択される 1 種又は 2 種以上からなるものを用いることが好ましい。より具体的に以下に列挙する。

【0019】

窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸のうち、窒素含有有機化合物には、置換基を有する窒素含有有機化合物を含んでいる。具体的には、窒素含有有機化合物としては、置換基を有するトリアゾール化合物である 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール（以下、「BTA」と称する。）、カルボキシベンゾトリアゾール（以下、「CBTA」と称する。）、N', N'-ビス（ベンゾトリアゾリルメチル）ユリア（以下、「BTDU」と称する。）、1H-1, 2, 4-トリアゾール（以下、「TA」と称する。）及び 3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール（以下、「ATA」と称する。）等を用いることが好ましい。

【0020】

硫黄含有有機化合物には、メルカプトベンゾチアゾール（以下、「MBT」と称する。）、チオシアヌル酸（以下、「TCA」と称する。）及び 2-ベンズイミダゾールチオール（以下、「BIT」と称する）等を用いることが好ましい。

【0021】

カルボン酸は、特にモノカルボン酸を用いることが好ましく、中でもオレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸等を用いることが好ましい。

【0022】

そして、この接合界面層は実質的な銅の電析面となる。従って、接合界面層の厚さは、

0.5 nm \sim 1 μ mの厚さである事が好ましいのである。ここに明記した厚さ範囲で、プレス成形後のキャリア箔の適正な引き剥がし強度の確保が可能で、しかも銅の安定した電解析出が可能となるのである。即ち、有機剤を用いて形成した接合界面層の厚さが、下限値である0.5 nmを下回る厚さでは、接合界面層の厚みにバラツキが生じ、キャリア箔を均一に被覆できず、プレス成形後の安定した適正な引き剥がし強度が得られず、場合によってはキャリア箔を引き剥がせない箇所が生じる。一方、上限値である1 μ mを越えると、電解銅箔層を形成しようとしたときの通電状態が不安定になり、銅の析出状況が不安定で、均一な厚さの電解銅箔層の形成が困難となる。そして、接合界面層の厚さが更に大きくなると、完全に通電不能な状態となる。

【0023】

[電解銅箔層]

電解銅箔層2の厚さに特に限定はない。しかしながら、12 μ m以下の厚さを採用することが望ましい。12 μ mより厚い場合には、キャリア箔付電解銅箔としてのメリットである極薄銅箔のハンドリングを容易にするという趣旨が没却されることになるのである。そして、電解銅箔層のエッチングにより形成する回路のエッチングファクターを飛躍的に高めようとするときには、5 μ m以下の厚さ、さらに好ましくは3 μ m以下の厚さの電解銅箔層とすることがより好ましいのである。ここで、確認的に記載しておくが、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔では、一般の電解銅箔の樹脂基材との貼り合わせ面を粗化しなくとも、十分な基材に対する密着性が得られ、容易に電解銅箔が基材から剥離することがないのである。

【0024】

電解銅箔層2の形成においては、0.5 μ m \sim 12 μ mの厚さとすることが現実的である。厚さの上限を定めた意味合いに関しては上述のとおりであり、均一な膜厚を持つ電解銅箔層とするには0.5 μ m以上の厚さとしなければ、マイクロポロシティの発生等が起り電解銅箔に求められる基本的品質を具備しないものとなるのである。

【0025】

そして、電解銅箔層は、その両面が表面粗さ(R_z)が2 μ m以下であるものとするのが好ましい。一般的な電解銅箔製造の溶液を用いても、電解銅箔層の厚さが7 μ m以下になれば、粗面側でも自ずと上記表面粗さを達成することが出来る。これに対し、7 μ mを超える厚さの電解銅箔層の場合には、ANSI/IPC-MF-150Fに規定されているようなプロファイルの低いVLP箔の製造に用いるような電解液を用い製造することが望ましいのである。

【0026】

[防錆処理層]

防錆処理層は、特に防錆の種類に限定はない。例えば、亜鉛、真鍮等を用いた無機防錆、ベンゾトリアゾール、イミダゾール等の有機剤を用いた有機防錆等を含むものである。しかしながら、本件発明における防錆処理層とは、基本的に金属防錆層7とクロメート処理層8の1種若しくは2種を組み合わせたものを採用することが好ましい。そして、必要に応じて、後述するカップリング剤処理層を設けることが好ましいのである。この防錆処理層5は、その表面に樹脂層が存在するため直接に大気と接触するものではないが、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の長期保存性、電解銅箔層の品質維持の確実性を確保する観点から望ましいのである。

【0027】

しかも、この防錆処理層は、樹脂層5との接合面とも言える。従って、当該樹脂層との相性としての良好な濡れ性及び密着性を考慮すると、防錆処理層としてニッケル-亜鉛合金を用いることが好ましいのである。そして、特に、防錆処理層を構成するニッケル-亜鉛合金は、不可避不純物を除き、ニッケルを50 wt% \sim 99 wt%、亜鉛を50 wt% \sim 1 wt%含有する組成のものを用いることが好ましいのである。

【0028】

本発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔では、防錆処理層におけるニッケル

の存在が、基材の構成樹脂に対する密着性を改善する傾向が顕著であることが判明した。このニッケル-亜鉛合金で形成した防錆処理層は、ニッケル含有量が50wt%未満であると各種基材との密着性の向上効果が期待できなくなる。また、ニッケル含有量が99wt%を越えるとエッチング後に残留する傾向が強くなり好ましくない。本発明者らの研究によると、本発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔では、ニッケル及び亜鉛の防錆処理層を形成する場合、ニッケル及び亜鉛のトータル付着量を $20\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ の範囲にすることが望ましい。特に、このニッケル-亜鉛合金による防錆処理層を形成しておく、と、密着強度が確保しづらい特殊基板に接着した際に、その接着界面から容易に電解銅箔が剥がれることなく、耐薬品特性、耐湿特性或いは半田耐熱特性に優れたものとなる。トータル付着量が 20 mg/m^2 未満であると、均一な厚さの防錆処理層を得ることが出来ず密着強度のバラツキが大きくなる。一方、トータル付着量が 100 mg/m^2 を超えると、導体回路形成のエッチング時にニッケル成分のエッチング残を生じる傾向があり好ましくない。-

【0029】

本発明者らの研究の結果、ニッケル量の多い方が密着強度、耐薬品特性、耐湿特性、半田耐熱特性を向上させる傾向となり、亜鉛量が増えてくると耐薬品特性や半田耐熱性を低下させる傾向となることを確認している。そして、ニッケル-亜鉛合金による防錆処理層を形成する場合、ニッケルと亜鉛の総付着量を $20 \sim 100\text{ mg/m}^2$ にした際、そのニッケルと亜鉛との比率を、ニッケル：亜鉛＝6：4～8：2の範囲とすることが実用上好適なものであることが判明した。ニッケル比率が80%を超えると、回路形成した際にエッチング残を生じる傾向がある。また、亜鉛比率が40%を超えると、耐薬品特性や半田耐熱特性が低下する傾向となる。

【0030】

そして、本発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔において、防錆処理層をニッケル-亜鉛合金層とクロメート層とで構成することも好ましい。クロメート層が存在することで、耐食性が向上すると同時に、樹脂層との密着性も同時の向上する傾向にあるのである。このときのクロメート層の形成には、定法に従い置換法、電解法のいずれの方法を採用しても良いのである。

【0031】

[シランカップリング剤処理層]

更に、電解銅箔層と樹脂層との間には、シランカップリング剤処理層を備える事が好ましいのである。本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の場合、シランカップリング剤処理層を電解銅箔層の表面に直接設け、そのシランカップリング剤処理層の上に樹脂層を設けることも可能である。シランカップリング剤処理層は、粗化处理していない銅箔表面との濡れ性を改善し、基材樹脂にプレス加工したときの密着性を向上させるための助剤としての役割を果たすのである。ところで、プリント配線板の回路の引き剥がし強度は、従来から高いほどよいとされてきた。しかし、近年は、エッチング技術の精度の向上によりエッチング時の回路剥離は無くなり、プリント配線板業界におけるプリント配線板の取り扱い方法が確立され回路を誤って引っかけることによる断線剥離の問題も解消されてきた。そのため、近年は少なくとも 0.8 kgf/cm 以上の引き剥がし強度があれば、現実の使用が可能といわれ、 1.0 kgf/cm 以上あれば何ら問題ないと言われている。このことを考えるに、シランカップリング剤には、最も一般的なエポキシ官能性シランカップリング剤を始めオレフィン官能性シラン、アクリル官能性シラン等種々のものを用いることで、FR-4プリプレグに対する張り合わせを行い引き剥がし強度を測定すると 0.8 kgf/cm 前後の引き剥がし強度が得られる。ところが、アミノ官能性シランカップリング剤又はメルカプト官能性シランカップリング剤を用いると、この引き剥がし強度が 1.0 kgf/cm 以上となり特に好ましいのである。

【0032】

シランカップリング剤処理層の形成は、一般的に用いられる浸漬法、シャワーリング法、噴霧法等、特に方法は限定されない。工程設計に合わせて、最も均一に銅箔とシランカ

カップリング剤を含んだ溶液とを接触させ吸着させることのできる方法を任意に採用すれば良いのである。

【0033】

ここで用いることの出来るシランカップリング剤を、より具体的に明示しておくことにする。プリント配線板用にプリプレグのガラスクロスに用いられると同様のカップリング剤を中心にビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシジルブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-(4-(3-アミノプロポキシ)ブトキシ)プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いることが可能である。エポキシ系シランカップリング剤等に比べ、アミノ系シランカップリング剤若しくはメルカプト系シランカップリング剤とを用いたときの樹脂層との密着性の改善効果が顕著となるのである。より好ましくは、アミノ系シランカップリング剤が好適であり、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-(4-(3-アミノプロポキシ)ブトキシ)プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0034】

これらのシランカップリング剤は、溶媒としての水に0.5~10 g/l溶解させて、室温レベルの温度で用いるものである。シランカップリング剤は、銅箔の表面に突き出したOH基と縮合結合することにより、被膜を形成するものであり、いたずらに濃い濃度の溶液を用いても、その効果が著しく増大することはない。従って、本来は、工程の処理速度等に応じて決められるべきものである。但し、0.5 g/lを下回る場合は、シランカップリング剤の吸着速度が遅く、一般的な商業ベースの採算に合わず、吸着も不均一なものとなる。また、10 g/lを越える以上の濃度であっても、特に吸着速度が速くなることもなく不経済となるのである。

【0035】

しかし、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の場合には、前記防錆処理層の表面にシランカップリング剤処理層を備えるものとするのが、樹脂層との密着性を向上させる観点から好ましいのである。特に好ましいのは、前記ニッケル-亜鉛合金で構成した防錆処理層の表面にシランカップリング剤処理層を設けるか、前記ニッケル-亜鉛合金及びクロメート層で構成した防錆処理層の表面にシランカップリング剤処理層を設けるかである。特に、クロメート層とシランカップリング剤処理層は、絶縁層との密着性をさらに向上させ、耐湿性や耐薬品性の向上を図ることができる。

【0036】

以上のことから、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔は、図1に示した態様の他に、図2~図6に示す態様を含むものである。なお、本件発明の説明に用いる図面中の模式断面では、金属防錆層7、クロメート層8、シランカップリング剤処理層6等を極めて明確に記載しているが、透過型電子顕微鏡を用いても現実の製品では完全に層状に確認できるものではなく、説明をより分かりやすくするためである。

【0037】

[樹脂層]

(樹脂組成物のみで樹脂層を構成する場合)

ここで、樹脂層5を構成する樹脂組成物に関して説明する。以下、使用可能な樹脂組成物の内、最も品質安定性に優れた樹脂組成物と考えられるものを列挙することとする。

【0038】

樹脂組成物1: この樹脂組成物を端的に表せば、エポキシ樹脂、硬化剤、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなるものである。以下に述べる組成が、最も良好な銅箔と基材樹脂との密着性を示すのである。

【0039】

ここで言う「エポキシ樹脂」とは、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものであって、電気・電子材料用途に用いることのできるものであれば、特に問題なく使用できる。中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブロム化エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂の群から選ばれる一種又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

【0040】

このエポキシ樹脂は、樹脂組成物の主体をなすものであり、20重量部～80重量部の配合割合で用いられる。但し、ここには以下に述べる硬化剤を含むものとして考えている。従って、硬化剤を含む状態での当該エポキシ樹脂が20重量部未満の場合には、熱硬化性を十分に発揮せず基材樹脂とのバインダーとしての機能及び銅箔との密着性を十分に果たし得ず、80重量部を越えると樹脂溶液としたときの粘度が高くなりすぎて銅箔表面への均一な厚さでの塗布が困難となるとともに、後に述べる芳香族ポリアミド樹脂ポリマーの添加量とのバランスがとれず、硬化後の十分な靱性が得られなくなる。

【0041】

そして、エポキシ樹脂の「硬化剤」とは、ジシアンジアミド、イミダゾール類、芳香族アミン等のアミン類、ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールA等のフェノール類、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂等のノボラック類、無水フタル酸等の酸無水物等である。エポキシ樹脂に対する硬化剤の添加量は、それぞれの当量から自ずと導き出されるものであるため、本来厳密にその配合割合を明記する必要性はないものとする。従って、本件発明では、硬化剤の添加量を特に限定していない。

【0042】

次に、「芳香族ポリアミド樹脂ポリマー」とは、芳香族ポリアミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて得られるものである。ここで、芳香族ポリアミド樹脂とは、芳香族ジアミンとジカルボン酸との縮重合により合成されるものである。このときの芳香族ジアミンには、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミン、3,3'-オキシジアニリン等を用いる。そして、ジカルボン酸には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸等を用いるのである。

【0043】

そして、この芳香族ポリアミド樹脂と反応させるゴム性樹脂とは、天然ゴム及び合成ゴムを含む概念として記載しており、後者の合成ゴムにはスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム等がある。更に、形成する誘電体層の耐熱性を確保する際には、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等の耐熱性を備えた合成ゴムを選択使用することも有用である。これらのゴム性樹脂に関しては、芳香族ポリアミド樹脂と反応して共重合体を製造するようになるため、両末端に種々の官能基を備えるものであることが望ましい。特に、CTBN（カルボキシ基末端ブタジエンニトリル）を用いることが有用である。

【0044】

芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを構成することとなる芳香族ポリアミド樹脂とゴム性樹脂とは、芳香族ポリアミド樹脂が25wt%～75wt%、残部ゴム性樹脂という配合で用いることが好ましい。芳香族ポリアミド樹脂が25wt%未満の場合には、ゴム成分の存在比率が大きくなりすぎ耐熱性に劣るものとなり、一方、75wt%を越えると芳香族ポリアミド樹脂の存在比率が大きくなりすぎて、硬化後の硬度が高くなりすぎ、脆くなるのである。この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、銅張積層板に加工した後の銅箔をエッチング加工する際に、エッチング液によりアンダーエッチングによる損傷を受けないことを目的に用いたものである。

【0045】

この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーには、まず溶剤に可溶であるという性質が求められる。この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、20重量部～80重量部の配合割合で用いる

。芳香族ポリアミド樹脂ポリマーが20重量部未満の場合には、銅張積層板の製造を行う一般的プレス条件で硬化しすぎて脆くなり、基板表面にマイクロクラックを生じやすくなるのである。一方、80重量部を越えて芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを添加しても特に支障はないが、80重量部を越えて芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを添加してもそれ以上に硬化後の強度は向上しないのである。従って、経済性を考慮すれば、80重量部が上限値であると言えるのである。

【0046】

「必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤」とは、3級アミン、イミダゾール、尿素系硬化促進剤等である。本件発明では、この硬化促進剤の配合割合は、特に限定を設けていない。なぜなら、硬化促進剤は、銅張積層板製造の工程での生産条件性等を考慮して、製造者が任意に選択的に添加量を定めて良いものであるからである。

【0047】

溶剤として用いる場合には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが可能である。しかしながら、メチルエチルケトンとシクロペンタノンとの混合溶剤を用いて溶解することが、環境的な見地より現段階では最も好ましいのである。混合溶剤とする場合の、混合割合にも特に限定はないが、シクロペンタノンは芳香族ポリアミド樹脂ポリマーの調整ワニスに用いられる等して不可避免的に混入することも考えられ、シクロペンタノンが不可避免的に混入することを想定して、プリント配線板用途として考えたときの熱履歴における揮発除去の速度を考え、メチルエチルケトンとその共存溶媒とすることが好ましいのである。

【0048】

ここに述べた溶媒を用いて、樹脂固形分が25wt%～40wt%の樹脂溶液とするのが好ましい。ここに示した樹脂固形分の範囲が、銅箔の表面に塗布したときに、最も膜厚を精度の良いものとできる範囲である。樹脂固形分が25wt%未満の場合には、粘度が低すぎて、銅箔表面への塗布直後に流れて膜厚均一性を確保しにくいのである。これに対して、樹脂固形分が40wt%を越えると、粘度が高くなり、銅箔表面への薄膜形成が困難となるのである。

【0049】

樹脂組成物2： この樹脂組成物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の3種のエポキシ樹脂を溶剤に溶解させ、そこに硬化剤、微粉碎シリカ、三酸化アンチモン等の反応触媒を添加した樹脂組成物である。このときの硬化剤に関しては樹脂組成物1と同様である。この樹脂組成も、樹脂組成物1と同様に良好な銅箔と基材樹脂との密着性を示すのである。

【0050】

樹脂組成物3： ポリフェニレンエーテル樹脂、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、リン含有フェノール化合物、ナフテン酸マンガ、2, 2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパンを溶剤に溶解させたポリフェニレンエーテル-シアネート系の樹脂組成物である。この樹脂組成も、樹脂組成物1と同様に良好な銅箔と基材樹脂との密着性を示すのである。

【0051】

樹脂組成物4： シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を溶剤で溶解させたシロキサン変性ポリアミドイミド系の樹脂組成物である。この樹脂組成も、樹脂組成物1と同様に良好な銅箔と基材樹脂との密着性を示すのである。

【0052】

(誘電体フィラーを含む樹脂層の場合)

上記いずれかの樹脂組成物に誘電体フィラーを含ませる場合には、キャパシタ層を形成する用途に用い、キャパシタ回路の電気容量を増大させることができるのである。この誘電体フィラーには、BaTiO₃、SrTiO₃、Pb(Zr-Ti)O₃ (通称PZT)、PbLaTiO₃・PbLaZrO (通称PLZT)、SrBi₂Ta₂O₉ (通称SBT)等のペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の誘電体粉を用いる。

【0053】

そして、この誘電体フィラーの粉体特性は、まず粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲のものである必要がある。ここで言う粒径は、粉粒同士がある一定の2次凝集状態を形成しているため、レーザー回折散乱式粒度分布測定法やBET法等の測定値から平均粒径を推測するような間接測定では精度が劣るものとなるため用いることができず、誘電体フィラーを走査型電子顕微鏡(SEM)で直接観察し、そのSEM像を画像解析し得られる平均粒径を言うものである。本件明細書ではこの時の粒径を D_{IA} と表示している。なお、本件明細書における走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察される誘電体フィラーの粉体の画像解析は、旭エンジニアリング株式会社製のIP-1000PCを用いて、円度しきい値10、重なり度20として円形粒子解析を行い、平均粒径 D_{IA} を求めたものである。

【0054】

更に、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積累積粒径 D_{50} が $0.2\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ であり、且つ、体積累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末であることが求められる。

【0055】

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積累積粒径 D_{50} とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる重量累積50%における粒径のことであり、この体積累積粒径 D_{50} の値が小さいほど、誘電体フィラー粉の粒径分布の中で微細な粉粒の占める割合が多いことになる。本件発明では、この値が $0.2\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ であることが求められる。即ち、体積累積粒径 D_{50} の値が $0.2\mu\text{m}$ 未満の場合には、どのような製造方法を採用した誘電体フィラー粉であれ、凝集の進行が著しく以下に述べる凝集度を満足するものとはならないのである。一方、体積累積粒径 D_{50} の値が $2.0\mu\text{m}$ を越える場合には、本件発明の目的とするところであるプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラーとしての使用が不可能となるのである。即ち、内蔵キャパシタ層を形成するのに用いる両面銅張積層板の誘電体層は、通常 $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ の厚さのものであり、ここに誘電体フィラーを均一に分散させるためには $2.0\mu\text{m}$ が上限となるのである。

【0056】

本件発明における体積累積粒径 D_{50} の測定は、誘電体フィラー粉をメチルエチルケトンに混合分散させ、この溶液をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 Micro Trac HRA 9320-X100型(日機装株式会社製)の循環器に投入して測定を行った。

【0057】

ここで凝集度という概念を用いているが、以下のような理由から採用したものである。即ち、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる体積累積粒径 D_{50} の値は、真に粉粒の一つ一つの径を直接観察したものではないと考えられる。殆どの誘電体粉を構成する粉粒は、個々の粒子が完全に分離した、いわゆる単分散粉ではなく、複数個の粉粒が凝集して集合した状態になっているからである。レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、凝集した粉粒を一個の粒子(凝集粒子)として捉えて、体積累積粒径を算出していると言えるからである。

【0058】

これに対して、走査型電子顕微鏡を用いて観察される誘電体粉の観察像を画像処理することにより得られる平均粒径 D_{IA} は、SEM観察像から直接得るものであるため、一次粒子が確実に捉えられることになり、反面には粉粒の凝集状態の存在を全く反映させていないことになる。

【0059】

以上のように考えると、本件発明者等は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法の体積累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて、 D_{50}/D_{IA} で算

出される値を凝集度として捉えることとしたのである。即ち、同一ロットの銅粉において D_{50} と D_{IA} との値が同一精度で測定できるものと仮定して、上述した理論で考えると、凝集状態のあることを測定値に反映させる D_{50} の値は、 D_{IA} の値よりも大きな値になると考えられる。

【0060】

このとき、 D_{50} の値は、誘電体フィラー粉の粉粒の凝集状態が全くなくなるとすれば、限りなく D_{IA} の値に近づいてゆき、凝集度である D_{50} / D_{IA} の値は、1 に近づくことになる。凝集度が1となった段階で、粉粒の凝集状態が全く無くなった単分散粉と言えるのである。但し、現実には、凝集度が1未満の値を示す場合もある。理論的に考え真球の場合には、1未満の値にはならないのであるが、現実には、粉粒が真球ではないために1未満の凝集度の値が得られることになるようである。

【0061】

本件発明では、この誘電体フィラー粉の凝集度が4.5以下であることが好ましい。この凝集度が4.5を越えると、誘電体フィラーの粉粒同士の凝集レベルが高くなりすぎて、上述した樹脂組成物との均一混合が困難となるのである。

【0062】

誘電体フィラー粉の製造方法として、アルコキシド法、水熱合成法、オキサレート法等のいずれの製造方法を採用しても、一定の凝集状態が不可避免的に形成されるため、上述の凝集度を満足しない誘電体フィラー粉が発生し得るものである。特に、湿式法である水熱合成法の場合には、凝集状態の形成が起りやすい傾向にある。そこで、この凝集した状態の粉体を、一粒一粒の粉粒に分離する解粒処理を行うことで、誘電体フィラー粉の凝集状態を、上述の凝集度の範囲とすることが可能なのである。

【0063】

単に解粒作業を行うことを目的とするのであれば、解粒の行える手段として、高エネルギーボールミル、高速導体衝突式気流型粉碎機、衝撃式粉碎機、ゲージミル、媒体攪拌型ミル、高水圧式粉碎装置等種々の物を用いることが可能である。ところが、誘電体フィラー粉と樹脂組成物との混合性及び分散性を確保するためには、以下に述べる誘電体フィラー含有樹脂溶液としての粘度低減を考えるべきである。誘電体フィラー含有樹脂溶液の粘度の低減を図る上では、誘電体フィラーの粉粒の比表面積が小さく、滑らかなものとすることが求められる。従って、解粒は可能であっても、解粒時に粉粒の表面に損傷を与え、その比表面積を増加させるような解粒手法であってはならないのである。

【0064】

このような認識に基づいて、本件発明者等が鋭意研究した結果、二つの手法が有効であることが見いだされた。この二つの方法に共通することは、誘電体フィラーの粉体の粉粒が装置の内壁部、攪拌羽根、粉碎媒体等の部分と接触することを最小限に抑制し、凝集した粉粒同士の相互衝突を行わせることで、解粒が十分可能な方法という点である。即ち、装置の内壁部、攪拌羽根、粉碎媒体等の部分と接触することは粉粒の表面を傷つけ、表面粗さを増大させ、真球度を劣化させることにつながり、これを防止するのである。そして、十分な粉粒同士の衝突を起こさせることで、凝集状態にある粉粒を解粒し、同時に、粉粒同士の衝突による粉粒表面の平滑化の可能な手法を採用できるのである。

【0065】

その一つは、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、ジェットミルを利用して解粒処理するのである。ここで言う「ジェットミル」とは、エアの高速気流を用いて、この気流中に誘電体フィラー粉を入れ、この高速気流中で粉粒同士を相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。

【0066】

また、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、そのストイキメトリを崩すことのない溶媒中に分散させたスラリーを、遠心力を利用した流体ミルを用いて解粒処理するのである。ここで言う「遠心力を利用した流体ミル」を用いることで、当該スラリーを円周軌道を描くように高速でフローさせ、このときに発生する遠心力により凝集した粉粒同士を溶媒中

で相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。このようにすることで、解粒作業の終了したスラリーを洗浄、濾過、乾燥することで解粒作業の終了した誘電体フィラー粉が得られることになるのである。以上に述べた方法で、凝集度の調整及び誘電体フィラー粉の粉体表面の平滑化を図ることができるのである。

【0067】

以上述べてきた樹脂組成物と誘電体フィラーとを混合して、プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂とするのである。このときの、樹脂組成物と誘電体フィラーとの配合割合は、誘電体フィラーの含有率が75wt%～85wt%、残部樹脂組成物とすることが望ましい。

【0068】

誘電体フィラーの含有率が75wt%未満の場合には、市場で現在要求されている比誘電率20を満足できず、誘電体フィラーの含有率が85wt%を越えると、樹脂組成物の含有率が15wt%未満となり、誘電体フィラー含有樹脂とそこに張り合わせる銅箔との密着性が損なわれ、プリント配線板製造用としての要求特性を満足する銅張積層板の製造が困難となるのである。

【0069】

そして、この誘電体フィラーとしては、現段階に置いて、粉体としての製造精度を考慮すると、ペプロスカイト構造を持つ複合酸化物の内、チタン酸バリウムを用いることが好ましい。このときの誘電体フィラーには、仮焼したチタン酸バリウム又は未仮焼のチタン酸バリウムのいずれをも用いることが出来る。高い誘電率を得ようとする場合には仮焼したチタン酸バリウムを用いることが好ましいのであるが、プリント配線板製品の設計品質に応じて選択使用すればよいものである。

【0070】

また更に、チタン酸バリウムの誘電体フィラーが、立方晶の結晶構造を持つものであることが最も好ましい。チタン酸バリウムのもつ結晶構造には、立方晶と正方晶とが存在するが、立方晶の構造を持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーの方が、正方晶の構造のみを持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーを用いた場合に比べて、最終的に得られる誘電体層の誘電率の値が安定化するのである。従って、少なくとも、立方晶と正方晶との双方の結晶構造を併有したチタン酸バリウム粉を用いる必要があると言えるのである。

【0071】

(骨格材を含む樹脂層の場合)

最初に、ここで言う骨格材10に関して説明する。なお、樹脂に関しては、上述したいずれかの樹脂組成物を用いるものとする。近年、小径ビアホールの形成にレーザー穴明け加工が多用されている。そして、従来は不織布タイプの骨格材がレーザー加工性に優れているとされてきたが、近年は織布(クロス)タイプの骨格材に於いても、レーザー穴明け加工性に優れたものが開発されてきている。即ち、平面方向に均一に開織し、且つ織布の縦横のストランドの断面形状を扁平化させることで、不織布に比べて、従来からレーザー穴明け加工性に劣るとされていた織布のレーザー穴明け加工性が、不織布と同等レベルとなるSPクロスを用いるのである。このような状況となれば、不織布に比べて耐クラック性等の機械的強度の勝る織布を用いる事が有利となる。従って、以下に述べる本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の絶縁層に織布を適用できれば、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の樹脂層の機械的強度も大きく向上する事になる。

【0072】

ここで用いる不織布若しくは織布10には、ガラス繊維、アラミド繊維を用いたものを用いることが望ましい。いずれもプリント配線板用途においては、長年の使用実績があるものであり、信頼性の高い材料だからである。しかし、不織布若しくは織布の材質は、特に限定を要するものではなく、プリント配線板用途に用いることのできるもので、十分な機械的特性を備えていればよいのである。なお、ここで用いる不織布及び織布を構成する繊維は、その表面の樹脂との濡れ性を向上させるため、シランカップリング剤処理を施す

事が好ましい。このときのシランカップリング剤は、使用目的に応じてアミノ系、エポキシ系等のシランカップリング剤を用いればよいのである。

【0073】

そして、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の樹脂層は、キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔層上に直接形成し、しかも、その樹脂層を構成する樹脂組成物は半硬化状態にある必要がある。そこで、通常のプリプレグに本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を熱間プレス成形法を採用して張り付けるのは、樹脂層の硬化進行を招きやすく非常に困難である。そこで、以下に述べる如き2つの方法を採用するのが好ましい。

【0074】

骨格材を含む樹脂層の形成方法1: 本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の電解銅箔層の表面に半硬化の第1熱硬化樹脂層を設け、当該第1熱硬化樹脂層に骨格材となる不織布若しくは織布を圧着し、圧着した当該不織布若しくは織布の表面に第2熱硬化樹脂層を形成し、半硬化状態に乾燥させることで、電解銅箔層の片面に不織布若しくは織布を含有した半硬化の樹脂層を形成するのである。なお、この樹脂層の形成は、キャリア箔付電解銅箔30aを使用した場合を代表的に示す事とする。

【0075】

この製造方法を、図7に示した工程を追って説明することとする。まず、図7(1)に示したキャリア箔付電解銅箔30aの片面に半硬化の第1熱硬化樹脂層9を設けるのである。ここでキャリア箔付銅箔を用いる利点は、樹脂層の形成工程で電解銅箔層の表面汚染及び損傷を防止できる点にある。

【0076】

第1熱硬化樹脂層9を構成する樹脂には、一般的にはエポキシ樹脂を用いることになる。プリント配線板用途において広く用いられているからである。従って、ここで第1熱硬化樹脂層を構成する樹脂としては、熱硬化性を備えた樹脂であり、且つ、電気、電子材料の分野でプリント配線板に使用可能なものであれば特に限定は要さないのである。この第1熱硬化樹脂層9は、溶剤を用いて液体状にしたものを電解銅箔層表面に塗布する方法、又は、半硬化状態の樹脂フィルムをラミネートするように張り付ける方法等により電解銅箔層表面に形成される。溶剤を用いて液体状にする場合は、例えば、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤を配合し、メチルエチルケトン等の溶剤を用いて粘度調整を行い用いることになる。

【0077】

そして、電解銅箔層表面に形成した第1熱硬化樹脂層9は、半硬化の状態に維持されていなければならない。以下に述べる不織布若しくは織布10の圧着を良好に行い、不織布若しくは織布中に一定量の樹脂含浸を促すためである。従って、電解銅箔層2の表面に液体状の樹脂を塗布し、その後、半硬化の状態にする場合には、熱風乾燥器等を用いて乾燥レベル、硬化度を調整する。

【0078】

電解銅箔層2の表面に形成する第1熱硬化樹脂層9の厚さは、以下に述べる不織布若しくは織布10の厚さを考慮して定められる。即ち、第1熱硬化樹脂層9の厚さは、不織布若しくは織布10の厚さ以下としなければならないのである。第1熱硬化樹脂層9の厚さを、不織布若しくは織布10の厚さ以上とすると、不織布若しくは織布10の圧着の際に、第1熱硬化樹脂層9を構成する樹脂が横流れを起こし、設備を汚染することとなり、圧着ロール11を汚染すると、加工する電解銅箔層2の表面に転写して、結果として製品不良を引き起こすのである。一方、第1熱硬化樹脂層9の最低限厚さは、電解銅箔層を均一に被覆し、電解銅箔層と不織布若しくは織布10との直接接触を防止できる厚さでなければならない。

【0079】

以上のようにして、電解銅箔層2の表面に第1熱硬化樹脂層9が形成されると、続いて、図7(3)に示したように圧着ロール11を用いて、不織布若しくは織布10が第1熱

硬化樹脂層 9 に張り付けられることになる。この不織布若しくは織布 10 は骨格材となるものであり、従来の樹脂付銅箔の機械的強度の欠如を解決するために用いるものである。そして、この不織布若しくは織布 10 は、第 1 熱硬化樹脂層 9 の上に、圧着ロールを用いて、一定の負荷をかけつつ張り付けられることになる。半硬化状態の第 1 熱硬化樹脂 3 に不織布若しくは織布 10 を張り付ける場合には、加熱手段を備えた圧着ロールを用いて、ロール自体を加熱して、一定レベル以上の押し圧を負荷して張り付ける必要がある。半硬化状態の樹脂を、再流動化させ、その再流動化した樹脂の一定量を不織布若しくは織布に含浸させるためである。

【0080】

そして、当該不織布若しくは織布 10 の厚さにも特段の限定は存在しないが、従来使用することの出来なかった厚さ $50\ \mu\text{m}$ 以下の薄い不織布若しくは織布を使用することが可能となるのである。従来の不織布若しくは織布を樹脂剤に浸漬して、樹脂剤を不織布若しくは織布に含浸させ、引き上げた不織布若しくは織布を半硬化状態に乾燥させ、プリプレグとする方法では、厚さ $50\ \mu\text{m}$ 以下の薄い不織布若しくは厚さ $20\ \mu\text{m}$ 以下の織布は、その機械的強度の弱さから、直ぐに破断、破損する不良が発生していたのである。また、破断、破損が起こらないまでも、長さ方向のテンションにより引張られ、伸びることになり、その結果、製造したプリプレグの縦方向と横方向の膨張、収縮率に大きな差を生じ、所謂精密プリント配線板に重視される寸法安定性に重大な欠陥を生じさせていた。

【0081】

ところが、ここで言う樹脂層の形成方法を採用すれば、厚さ $50\ \mu\text{m}$ 以下の薄い不織布若しくは厚さ $20\ \mu\text{m}$ 以下の織布を用いても破断、破損することが無くなるのである。現在の不織布若しくは織布の製造技術レベルを考えると、十分な品質保証をして供給可能な不織布の厚さは $45\ \mu\text{m}$ 、織布の厚さは $20\ \mu\text{m}$ が限界といわれている。将来的に更に薄い不織布若しくは織布製造が可能となることが考えられるが、一般にプリント配線板にテレビのフライバックトランスのような重量物が直接載置される場合でも、実施形態で述べる絶縁樹脂板としてみたときの曲げ強さが $200\ \text{MPa}$ あれば十分に使用に耐えると言われており、この値をクリアできるよう、不織布若しくは織布の厚さを適宜選択使用すればよいものと考えられる。

【0082】

以上のようにして不織布若しくは織布の張り合わせが終了すると、その不織布若しくは織布の上に、図 2 (4) に示したように樹脂を塗布して第 2 熱硬化樹脂層 12 を形成し、乾燥するのである。第 1 熱硬化樹脂層 9 と同様に、一般的にはエポキシ樹脂を用いることになる。しかし、ここで第 2 熱硬化樹脂層 12 を構成する樹脂としては、熱硬化性を備えた樹脂であり、且つ、電気、電子材料の分野でプリント配線板に使用されるものであれば、第 1 熱硬化樹脂層 9 と同様に特に限定は要さないのである。この第 2 熱硬化樹脂層 12 を形成する方法は、第 1 熱硬化樹脂層 9 を形成する方法を同様に適用できる。そして、この第 2 熱硬化樹脂層 12 は、半硬化の状態に維持されていなければならない。他のプリント配線板材料と組みあわせて積層し、プレス成形することにより、プリント配線板の構成材料として使用するためである。なお、第 2 熱硬化樹脂層 12 の厚さに関しても、第 1 熱硬化樹脂層 9 と同様の考え方をし、不織布若しくは織布を完全に被覆し、そこに張り合わせられる銅箔若しくは回路との接触を防止する一定の厚さが無ければならない。以上のようにして、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔が得られるのである。

【0083】

樹脂層の形成方法 2： 以上に述べてきた製造方法で得られる樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔と同様の製品を得るもう一つの方法として、電解銅箔層の表面に液体状の熱硬化樹脂層を設け、当該熱硬化樹脂層に骨格材となる不織布若しくは織布を載置し、当該熱硬化樹脂層の構成樹脂を当該不織布若しくは織布に含浸させ反対側に滲み出させて、当該不織布若しくは織布を熱硬化性樹脂の構成樹脂で被覆し、半硬化状態に乾燥させることで、電解銅箔層の片面に不織布若しくは織布を含有した半硬化の絶縁層を形成するのである。

【0084】

この製造方法は、図8～図9に概念的に示したフローにより製造されるものである。図8（1）に示す電解銅箔層2の片面に、図8（2）に示すように液体状の熱硬化樹脂層9'を設け、図8（3）に示すように、その熱硬化樹脂層9'の表面に不織布若しくは織布10を載置する。そして、図9（4）に示すように加熱炉13内でヒータ14により加熱し、その熱硬化樹脂層9'の構成樹脂成分を流動化させ、当該不織布若しくは織布10を構成するガラス繊維又はアラミド繊維の毛細管現象を利用して含浸させ、更に当該不織布若しくは織布10の熱硬化樹脂層9'との接触面の反対側に滲み出させ、不織布若しくは織布10の表面を完全に被覆することで、図9（5）に示すように樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を得るのである。

【0085】

このとき、図8（3）に示す工程では、次のような点に考慮して、不織布若しくは織布10に樹脂含浸をさせ、不織布若しくは織布10の樹脂被覆を行なう事が好ましい。即ち、完全に液体状態の熱硬化樹脂層9'は、銅箔の表面に塗工することにより製造されるものであり、溶剤を多量に含んでいることが一般的であるため、その溶剤を全く除去することなく、その表面に不織布若しくは織布10を載置して、以下の工程を行わせると、最終的に半硬化状態とする際に、電解銅箔層2と不織布若しくは織布10との間の熱硬化樹脂層9'の内部にバブルが発生しやすくなる。そこで、不織布若しくは織布10を熱硬化樹脂層9'の表面に載置する前に、バブル発生を防止できるよう一定量の溶剤除去を行うことが好ましいのである。溶剤の除去は、単に風乾させても、硬化温度以下の温度領域に加熱して行うものであっても構わない。溶剤の除去レベルは、熱硬化樹脂層9'の厚さ、不織布若しくは織布10の厚さを考慮して、当該バブルの発生無きように任意に調節することができる。

【0086】

不織布若しくは織布10を載置する前に、熱硬化樹脂層9'の樹脂成分から溶剤除去を行おうとすると、当該熱硬化樹脂層が半硬化状態になる場合がある。このような場合に、半硬化した熱硬化樹脂層9'の樹脂を再流動化させ、当該不織布若しくは織布10を構成するガラス繊維又はアラミド繊維の毛細管現象を利用して含浸させ、更に当該不織布若しくは織布10の熱硬化樹脂層9'との接触面の反対側に滲み出させなければならない。従って、かかる場合には、硬化温度以下の加熱を行い熱硬化樹脂層9'の再流動化を行わせることになるのである。そして、この方法で言う熱硬化樹脂層9'の厚さは、骨格材への樹脂組成物の含浸量等を考慮して定めることになる。以上のようにして、樹脂含浸を行い室温まで降温することで本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔が得られるのである。

【0087】

<多層プリント配線板の製造方法>

[多層銅張積層板の製造方法]

本件発明に係る絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を用いた多層プリント配線板の製造方法は、以下の工程A～工程Fを備えることを特徴としたものである。以下、工程ごとに説明する。

【0088】

(工程A)

工程Aでは、内層用両面張り銅張積層板にスルーホール若しくはビアホールを形成するための孔明け加工を施し、必要に応じて過マンガン酸塩、クロム酸塩、クロム酸などの酸化剤を用いてのデスミア処理等の残渣除去処理を施すのである。ここで、内層用両面張り銅張積層板とは、一般的に内層コア材、シールド板と称される内層回路基板を製造するために用いるものであり、単に両面銅張積層板を用いる場合、既に3層以上の多層化がされた銅張積層板の全てを含む概念として記載している。

【0089】

工程Aでは、図10（a）に示す両面張り銅張積層板20を用いる。この両面銅張積層

板には、通常のFR-4等の基材の両面に一般的銅箔を張り合わせたものでも、本件発明に係る本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を基材にの両面に張り合わせキャリア箔を除去したものでも使用可能であり、特に両面銅張積層板の種類には限定されないものである。

【0090】

そして、図10(b)に示すように、当該銅張積層板20にドリル加工若しくはレーザー加工を施し、スルーホール若しくはビアホールを形成するための孔明加工を行う。そして、必要に応じてデスミア処理等の残渣除去処理を施すのである。このときの両面の銅箔層は、内層回路形成用銅箔層21である。

【0091】

工程Bでは、図10(c)に示すように、前記スルーホール若しくはビアホールを形成するための孔明加工部の内壁に層間導通層を形成する層間導通薄付け銅メッキ処理を行う。一般的にスルーホールメッキ、ビアホールメッキと称される処理であり、定法に従い貴金属イオンやパラジウムコロイドを用いて、触媒吸着を行わせ、無電解銅メッキにて孔明加工部の内壁に薄付け銅メッキ層22(図面中では単に破線として記載)を設けるのである。一般的な製造方法では、この段階で薄付け銅メッキ層の上に電解銅メッキ層を形成するのであるが、本件で用いた製造方法では、以下の工程Dで内層回路を形成するための電気銅メッキの時に電解銅メッキが可能となり、工程省略が可能となるのである。

【0092】

工程Cでは、層間導通薄付け銅メッキ処理の終了した内層用両面張り銅張積層板の表面にメッキレジスト層23を形成し、回路形成を行わない部位のメッキレジスト層が残留するように当該メッキレジスト層にメッキレジスト回路を露光し、現像し、図10(d)に示すようにするのである。このときのメッキレジスト層23の厚さは、後述する電解銅メッキで形成する導体の厚さとほぼ同程度の厚さの膜厚とする。ここで言うメッキレジストには、所謂液状レジストやドライフィルムを用いることが出来る。

【0093】

工程Dでは、メッキレジスト層が除去された部位に電解銅メッキで銅を析出させ、図10(e)に示すように層間導通層24を完成させると同時に一時的な内層回路25の形状を形成し、メッキレジスト層を剥離し、メッキレジスト層の下部に位置する前記内層用両面張り銅張積層板の銅箔層をエッチング除去することで、図11(f)に示すように内層回路形状を完成させ内層回路基板を得るのである。このときの電気銅メッキには、通常プリント配線板で使用する硫酸銅浴を使用できる。そして、この場合のメッキの厚さは、用途に応じて適宜選択すれば良いものであり、特段の限定はない。また、メッキレジスト層の下部に位置する前記内層用両面張り銅張積層板の銅箔層をエッチングする場合のエッチング液に関しても特段の限定はない。

【0094】

工程Eでは、前記内層回路基板の両面若しくは片面に、本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の樹脂層を当接させ、図11(g)に示すように熱間プレス成形し張り合わせ、図11(h)に示すようにキャリア箔を除去することで3層以上の導体層を備える多層銅張積層板26となるのである。ここでキャリア箔付電解銅箔を用いることで、電解銅箔層が薄くとも、キャリア箔の存在でプレス加工時のプレス圧が均一に掛かり、内層基板のスルーホール等の内部への樹脂流入が容易となるのである。

【0095】

[多層プリント配線板の製造方法]

多層プリント配線板を得ようとする、と、上述のようにして得られた多層銅張積層板の外層銅箔に、定法によって必要に応じてブラインドビアホール等の孔明加工、デスミア処理、層間導通メッキ処理等を施し、外層回路形成を行い多層プリント配線板とするのは当然可能である。

【0096】

しかしながら、外層回路形成にも、上記工程A～工程Dのプロセスを適用することが可

能であり、外層回路とブラインドビアホール等の孔明加工部の内壁部の層間導通メッキとを同時に完成させ、工程省略が可能となる。即ち、外層回路形成は、以下の工程を経て行われ、多層プリント配線板を得るのである。

【0097】

工程1: 多層銅張積層板の外層部にブラインドビアホール等を形成するための孔明加工を施し、必要に応じてデスミア処理等の残渣除去処理を施す。

工程2: 前記ブラインドビアホール等を形成するための孔明加工部の内壁に層間導通金属層を形成する層間導通薄付け銅メッキ処理を行う。

工程3: 層間導通薄付けメッキ処理の終了した多層銅張積層板の外層銅箔表面にメッキレジスト層を形成し、回路形成を行わない部位のメッキレジスト層が残留するように当該メッキレジスト層にメッキレジスト回路を露光し、現像する。

工程4: メッキレジスト層が除去された部位に電解銅メッキで銅を析出させ、外層回路形状を形成し、メッキレジスト層を剥離し、メッキレジスト層の下部に位置する前記多層銅張積層板の外層銅箔層をエッチング除去することで外層回路を形成し、多層プリント配線板を得る。

【0098】

これらの工程は、図12及び図13に示すとおりであり、上記工程A～工程Dのプロセスと同様であるため重複した記載を避けるため、ここでの説明は省略する。以上述べた概念を繰り返すことで、4層以上の多層プリント配線板を必要に応じて製造することが可能である。従って、図面に示した4層の多層多層プリント配線板に限定して解釈されるものではないことを明確にしておく。

【発明の効果】

【0099】

本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔は、粗化処理の無い電解銅箔層であっても、基材樹脂との密着性に優れ十分に使用可能な引き剥がし強度を備える。そして、ここでキャリア箔付電解銅箔を用いたことから、電解銅箔層の厚さを極めて厚くすることが可能であり、ハンドリング時のシワや折れ発生を解消でき、同時に樹脂層を形成する際の電解銅箔層の表面汚染を解消することが出来る。また、多層プリント配線板へのラミネーション時のスルーホール等への樹脂流入を容易にして、製品品質を向上させることが出来るのである。その結果、本件発明に係る多層銅張積層板及び多層プリント配線板の製造方法における製品品質を飛躍的に向上させることが可能となるのである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0100】

以下に、実施例及び比較例とを示して最良の実施形態を示すこととするが、最初に以下の実施例で共通して用いたキャリア箔付電解銅箔に関して説明する。

【0101】

〔キャリア箔付電解銅箔の製造〕

以下の実施例で用いたキャリア箔付電解銅箔は、次のようにして製造した。

第1キャリア箔付電解銅箔: 18 μ m厚さの電解銅箔をキャリア箔Cとして用い、キャリア箔Cの表面を酸洗処理して、付着している油脂成分を完全に除去し余分な表面酸化被膜除去を行った。この酸洗処理には、濃度100g/L、液温30℃の希硫酸溶液を用い、浸漬時間30秒として行った。

【0102】

酸洗処理の終了したキャリア箔Cは、濃度5g/LのCBTAを含む、液温40℃、pH5の水溶液に30秒間浸漬して、表面に接合界面層Bを形成した。厳密には、このような浸漬法を用いた場合、接合界面層Bはキャリア箔Cの両面に形成されることになるが、図面中では、片面側の接合界面層Bのみに形成されたように示している。

【0103】

接合界面層Bの形成が終了すると、接合界面層Bを形成したキャリア箔C自体を銅電解液中でカソード分極して、当該接合界面層B上に電解銅箔層2（公称厚さ5 μ mの導体回

路形成用の銅層)を電解析出させた。このときの電解液には、銅濃度 55 g/L、フリー硫酸濃度 70 g/L、液温 40℃の硫酸銅溶液を用いて、電流密度 5 A/dm² で電解するものとした。その後、十分に水洗し、乾燥処理をしてキャリア箔付電解銅箔 30a を製造した。

【0104】

第2キャリア箔付電解銅箔： 第1キャリア箔付電解銅箔と同様の工程で電解銅箔層まで形成し、この電解銅箔層2の上にシランカップリング処理層を直接形成した。その後、十分に水洗し、乾燥処理をしてキャリア箔付電解銅箔 1e を製造した。シランカップリング処理層の形成は、イオン交換水を溶媒として、γ-アミノプロピルトリメトキシシランを 5 g/l の濃度となるよう加えたものをシャワーリングにて電解銅箔層表面に吹き付けることにより吸着処理し、乾燥炉内で箔温度が 150℃となる雰囲気内に4秒間保持し、水分をとばし、シランカップリング剤の縮合反応を促進する事により行った。その後、十分に水洗し、乾燥処理をしてキャリア箔付電解銅箔 30b を製造した。以下、シランカップリング剤処理を行う場合には、同様の条件を採用した。

【0105】

第3キャリア箔付電解銅箔： 第1キャリア箔付電解銅箔と同様の工程で電解銅箔層まで形成し、この電解銅箔層2の上に防錆処理層3を直接形成した。防錆処理層3としては、電解電解銅箔層2の表面に、ニッケル-亜鉛合金メッキ処理を行った。その後、十分に水洗し、乾燥処理をしてキャリア箔付電解銅箔 30c を製造した。このときのニッケル-亜鉛合金メッキ処理の条件は、硫酸ニッケルを用いニッケル濃度が 0.3 g/l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が 2.5 g/l、ピロリン酸カリウム 100 g/l、液温 40℃の条件で電解し、ニッケルを 71 wt%、亜鉛を 29 wt%含有する亜鉛-ニッケル合金メッキ層を形成した。以下、亜鉛-ニッケル合金メッキを行う場合には、同様の条件を採用した。

【0106】

第4キャリア箔付電解銅箔： 第3キャリア箔付電解銅箔と同様の工程で防錆処理層まで形成した。この防錆処理層3としては、電解銅箔層2の表面に、ニッケル-亜鉛合金メッキ処理を行い、そしてシランカップリング剤処理を行った。その後、十分に水洗し、乾燥処理をしてキャリア箔付電解銅箔 30d を製造した。

【0107】

第5キャリア箔付電解銅箔： 第1キャリア箔付電解銅箔と同様の工程で電解銅箔層まで形成し、この電解銅箔層2の上にニッケル-亜鉛合金メッキ処理及びクロメート処理により防錆処理層3を形成した。その後、十分に水洗し、乾燥処理をしてキャリア箔付電解銅箔 30e を製造した。このときのクロメート処理は、ニッケル-亜鉛合金メッキ層の上に、電解でクロメート層を形成した。このときの電解条件は、クロム酸 1.0 g/l、液温 35℃、電流密度 8 A/dm²、電解時間 5秒とした。以下、クロメート層を形成する場合には、同様の条件を採用した。

【0108】

第6キャリア箔付電解銅箔： 第1キャリア箔付電解銅箔と同様の工程で電解銅箔層まで形成し、この電解銅箔層2の上にニッケル-亜鉛合金メッキ処理およびクロメート処理による防錆処理層3を直接形成し、そしてクロメート処理層の上にシランカップリング処理を行った。その後、十分に水洗し、乾燥処理をしてキャリア箔付電解銅箔 30f を製造した。

【0109】

[樹脂組成物の製造]

樹脂組成物 1： o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成株式会社製 YDCN-704）38重量部、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマーと溶剤としてのシクロペンタノンとの混合ワニスとして市販されている日本化薬株式会社製の BP3225-50P を 50重量部を用いた。そして、硬化剤としてのフェノール樹脂に大日本インキ株式会社製の VH-4170 を 18重量部及び硬化促進剤として四国化成製の 2E4MZ

を 0.1 重量部を添加してメチルエチルケトンを用いて樹脂固形分を 30 重量%に調整し樹脂組成物とした。

【0110】

樹脂組成物 2: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート 828 EL、油化シェル株式会社製商品名) 30 重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エピクロン N-673、大日本インキ株式会社製商品名) 30 重量%、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YDB-500、東都化成株式会社製商品名) 30 重量%をメチルエチルケトンに攪拌しながら 80℃で加熱溶解させ、そこに潜在性エポキシ硬化剤である 2、4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物 4 重量%、更に微粉碎シリカ 2 重量%、三酸化アンチモン 4 重量%を添加し、エポキシ系樹脂組成物とした。

【0111】

樹脂組成物 3: ポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本ジーイープラスチックス株式会社製商品名) 20 重量%、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン (Arocy B-10、旭チバ株式会社製商品名) 40 重量%、リン含有フェノール化合物 (HCA-HQ、三光化学株式会社製商品名) 8 重量%、ナフテン酸マンガン (Mn 含有量=6 重量%、日本化学産業株式会社製) 0.1 重量%、2,2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパン (DER331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名) 32 重量%をトルエンに 80℃で加熱溶解させ、ポリフェニレンエーテル-シアネート系の樹脂組成物とした。

【0112】

樹脂組成物 4: シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (KS-6600、日立化成工業株式会社製商品名) 80 重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (YDCN-703、東都化成株式会社製商品名) 20 重量%を NMP (N-メチルピロリドン) に 80℃で溶解させ、シロキサン変性ポリアミドイミド系の樹脂組成物とした。

【0113】

[樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の製造 (樹脂層の形成)]

樹脂組成物のみで樹脂層を構成する場合: 上記樹脂組成物のいずれかをキャリア箔付電解銅箔の電解銅箔層の表面に乾燥後厚さが約 50 μm となるようにロールコートにて塗布し、乾燥させ半硬化状態の樹脂層を形成した。

【0114】

誘電体フィラーを含む樹脂層の場合: 上記樹脂組成物のいずれかと、以下に示す粉体特性を持つ誘電体フィラー F であるチタン酸バリウム粉を混合分散させ、以下の組成の誘電体フィラー含有樹脂組成物とした。

【0115】

誘電体フィラーの粉体特性は、平均粒径 (D_{1A}) が 0.25 μm 、体積累積粒径 (D_{50}) が 0.5 μm 、凝集度 (D_{50}/D_{1A}) が 2.0 である。そして、83.3 重量部の樹脂組成物と 100 重量部のチタン酸バリウム粉とを十分に混練して誘電体フィラー含有樹脂組成物とした。

【0116】

以上のようにして製造した誘電体フィラー含有樹脂組成物を、エッジコーターを用いて、キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔層の表面に乾燥後厚さが 50 μm となるように塗布し、5 分間の風乾を行い、その後 140℃の加熱雰囲気中で 3 分間の乾燥処理を行い、半硬化状態の約 50 μm 厚さの誘電体フィラーを含有した樹脂層を形成した。

【0117】

骨格材を含む樹脂層の場合: 上記いずれかの樹脂組成物を、前記キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔層 2 の表面に均一に塗布して、室温で 30 分間放置して、熱風乾燥機を用いて 150℃の温風を 2 分間衝風することで、一定量の溶剤を除去し、半硬化状態に乾燥させた。

【0118】

次に、半硬化の熱硬化樹脂層の上に、公称厚さ $45\ \mu\text{m}$ 厚のアラミド繊維の不織布 5 を張り合わせた。この張り合わせは、形成した熱硬化樹脂層 9' の表面に当該不織布 5 を重ね合わせて、 100°C に加熱し、 $5\ \text{kg}/\text{cm}^2$ のラミネート圧力を掛けることの出来るようにした加熱ロール 6 の間を、 $50\ \text{cm}/\text{分}$ の速度で通過させることにより緩やかな接着を行わせた。このとき、不織布 5 と熱硬化樹脂層 9' を合わせた合計厚さは $60\ \mu\text{m}$ であり、不織布 5 の表面から樹脂の滲み出しはなく、加熱ロール 6 に樹脂の転写はなかった。

【0119】

以上のようにして不織布 5 の張り合わせが終了すると、熱風乾燥機を用いて 150°C の雰囲気中に 1 分間維持することで、熱硬化樹脂層 9' を再流動化させ、その熱硬化樹脂層 9' の構成樹脂成分を当該不織布 5 を構成するアラミド繊維の毛細管現象を利用して含浸させ、更に当該不織布 5 の熱硬化樹脂層 9' との接触面の反対側に滲み出させ、不織布 5 の表面を完全に被覆した。このときの、熱硬化樹脂層 9' と不織布 5 との乾燥後の合計厚さは約 $50\ \mu\text{m}$ であった。

【実施例 1】

【0120】

上述のような条件で第 1 キャリア箔付電解銅箔を製造し、これに上記樹脂組成物を用いて各種樹脂層を形成し、樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を製造した。

【0121】

そして、基材樹脂への接着性を評価するため、FR-4 基材に張り合わせて、キャリア箔を除去し、その後電解銅箔層を $18\ \mu\text{m}$ 厚さとなるようにメッキアップし、 $0.8\ \text{mm}$ 幅と $0.2\ \text{mm}$ 幅の直線回路を形成し、引き剥がし強度を測定した。これらの結果は、表 1 に示している。

【0122】

更に、内層回路形成用基板として $12\ \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を両面に張った $100\ \mu\text{m}$ 厚さの両面銅張積層板を用いて、図 10～図 11 に示した手順で 4 層銅張積層板を製造し、4 層の多層プリント配線板に加工したが、良好な 4 層プリント配線板が得られた。

【0123】

【表 1】

使用樹脂	樹脂層の構成	引き剥がし強度(単位: kgf/cm)	
		0.8 mm 回路	0.2 mm 回路
樹脂組成物 1	樹脂のみ	0.38	0.56
	フィラー含有	0.23	0.29
	骨格材含有	0.39	0.54
樹脂組成物 2	樹脂のみ	0.30	0.28
	フィラー含有	0.22	0.39
	骨格材含有	0.35	0.37
樹脂組成物 3	樹脂のみ	0.18	0.17
	フィラー含有	0.13	0.31
	骨格材含有	0.26	0.26
樹脂組成物 4	樹脂のみ	0.20	0.12
	フィラー含有	0.09	0.27
	骨格材含有	0.19	0.14

【実施例 2】

【0124】

上述のような条件で第2キャリア箔付電解銅箔を製造し、これに上記樹脂組成物を用いて各種樹脂層を形成し、樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を製造した。

【0125】

そして、基材樹脂への接着性を評価するため、実施例1と同様にして、0.8mm幅と0.2mm幅の直線回路を形成し、引き剥がし強度を測定した。これらの結果は、表2に示している。更に、内層回路形成用基板として12 μ m厚さの電解銅箔を両面に張った100 μ m厚さの両面銅張積層板を用いて、実施例1と同様に4層銅張積層板を製造し、4層の多層プリント配線板に加工したが、良好な4層プリント配線板が得られた。

【0126】

【表 2】

使用樹脂	樹脂層の構成	引き剥がし強度(単位：k g f / c m)	
		0 . 8 mm 回路	0 . 2 mm 回路
樹脂組成物 1	樹脂のみ	0 . 4 3	0 . 5 1
	フィラー含有	0 . 4 1	0 . 5 5
	骨格材含有	0 . 4 6	0 . 5 9
樹脂組成物 2	樹脂のみ	0 . 6 3	0 . 5 4
	フィラー含有	0 . 5 1	0 . 7 0
	骨格材含有	0 . 6 2	0 . 5 8
樹脂組成物 3	樹脂のみ	0 . 6 5	0 . 8 0
	フィラー含有	0 . 5 7	0 . 6 6
	骨格材含有	0 . 7 2	0 . 8 2
樹脂組成物 4	樹脂のみ	0 . 5 0	0 . 7 0
	フィラー含有	0 . 3 8	0 . 5 4
	骨格材含有	0 . 5 2	0 . 6 4

【実施例 3】

【0 1 2 7】

上述のような条件で第 3 キャリア箔付電解銅箔を製造し、これに上記樹脂組成物を用いて各種樹脂層を形成し、樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を製造した。

【0 1 2 8】

そして、基材樹脂への接着性を評価するため、実施例 1 と同様にして、0 . 8 mm 幅と 0 . 2 mm 幅の直線回路を形成し、引き剥がし強度を測定した。これらの結果は、表 3 に示している。更に、内層回路形成用基板として 1 2 μ m 厚さの電解銅箔を両面に張った 1 0 0 μ m 厚さの両面銅張積層板を用いて、実施例 1 と同様に 4 層銅張積層板を製造し、4 層の多層プリント配線板に加工したが、良好な 4 層プリント配線板が得られた。

【0 1 2 9】

【表 3】

使用樹脂	樹脂層の構成	引き剥がし強度(単位: kgf/cm)	
		0.8 mm 回路	0.2 mm 回路
樹脂組成物 1	樹脂のみ	0.78	0.82
	フィラー含有	0.63	0.74
	骨格材含有	0.75	0.78
樹脂組成物 2	樹脂のみ	0.56	0.63
	フィラー含有	0.51	0.44
	骨格材含有	0.53	0.66
樹脂組成物 3	樹脂のみ	0.48	0.56
	フィラー含有	0.30	0.29
	骨格材含有	0.57	0.75
樹脂組成物 4	樹脂のみ	0.63	0.81
	フィラー含有	0.53	0.70
	骨格材含有	0.60	0.64

【実施例 4】

【0130】

上述のような条件で第4キャリア箔付電解銅箔を製造し、これに上記樹脂組成物を用いて各種樹脂層を形成し、樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を製造した。

【0131】

そして、基材樹脂への接着性を評価するため、実施例1と同様にして、0.8mm幅と0.2mm幅の直線回路を形成し、引き剥がし強度を測定した。これらの結果は、表4に示している。更に、内層回路形成用基板として12 μ m厚さの電解銅箔を両面に張った100 μ m厚さの両面銅張積層板を用いて、実施例1と同様に4層銅張積層板を製造し、4層の多層プリント配線板に加工したが、良好な4層プリント配線板が得られた。

【0132】

【表 4】

使用樹脂	樹脂層の構成	引き剥がし強度(単位: kgf/cm)	
		0.8 mm 回路	0.2 mm 回路
樹脂組成物 1	樹脂のみ	1.01	1.18
	フィラー含有	1.01	1.04
	骨格材含有	1.08	1.05
樹脂組成物 2	樹脂のみ	0.81	0.91
	フィラー含有	0.80	0.70
	骨格材含有	0.84	0.92
樹脂組成物 3	樹脂のみ	1.22	1.40
	フィラー含有	1.11	1.22
	骨格材含有	1.13	1.19
樹脂組成物 4	樹脂のみ	0.75	0.68
	フィラー含有	0.73	0.90
	骨格材含有	0.83	0.74

【実施例 5】

【0133】

上述のような条件で第 5 キャリア箔付電解銅箔を製造し、これに上記樹脂組成物を用いて各種樹脂層を形成し、樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を製造した。

【0134】

そして、基材樹脂への接着性を評価するため、実施例 1 と同様にして、0.8 mm 幅と 0.2 mm 幅の直線回路を形成し、引き剥がし強度を測定した。これらの結果は、表 5 に示している。更に、内層回路形成用基板として 12 μ m 厚さの電解銅箔を両面に張った 100 μ m 厚さの両面銅張積層板を用いて、実施例 1 と同様に 4 層銅張積層板を製造し、4 層の多層プリント配線板に加工したが、良好な 4 層プリント配線板が得られた。

【0135】

【表 5】

使用樹脂	樹脂層の構成	引き剥がし強度(単位: kgf/cm)	
		0.8 mm 回路	0.2 mm 回路
樹脂組成物 1	樹脂のみ	1.18	1.25
	フィラー含有	1.18	1.11
	骨格材含有	1.26	1.22
樹脂組成物 2	樹脂のみ	0.79	0.87
	フィラー含有	0.72	0.76
	骨格材含有	0.88	1.05
樹脂組成物 3	樹脂のみ	1.35	1.37
	フィラー含有	1.25	1.21
	骨格材含有	1.33	1.47
樹脂組成物 4	樹脂のみ	0.72	0.87
	フィラー含有	0.62	0.59
	骨格材含有	0.65	0.71

【実施例 6】

【0136】

上述のような条件で第 6 キャリア箔付電解銅箔を製造し、これに上記樹脂組成物を用いて各種樹脂層を形成し、樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔を製造した。

【0137】

そして、基材樹脂への接着性を評価するため、実施例 1 と同様にして、0.8 mm 幅と 0.2 mm 幅の直線回路を形成し、引き剥がし強度を測定した。これらの結果は、表 6 に示している。更に、内層回路形成用基板として 12 μ m 厚さの電解銅箔を両面に張った 100 μ m 厚さの両面銅張積層板を用いて、実施例 1 と同様に 4 層銅張積層板を製造し、4 層の多層プリント配線板に加工したが、良好な 4 層プリント配線板が得られた。

【0138】

【表 6】

使用樹脂	樹脂層の構成	引き剥がし強度(単位: kgf/cm)	
		0.8 mm 回路	0.2 mm 回路
樹脂組成物 1	樹脂のみ	1.62	1.57
	フィラー含有	1.48	1.62
	骨格材含有	1.55	1.47
樹脂組成物 2	樹脂のみ	0.99	1.01
	フィラー含有	0.94	1.13
	骨格材含有	0.96	0.98
樹脂組成物 3	樹脂のみ	1.51	1.41
	フィラー含有	1.33	1.48
	骨格材含有	1.43	1.50
樹脂組成物 4	樹脂のみ	0.96	1.14
	フィラー含有	0.94	0.91
	骨格材含有	0.91	0.98

【産業上の利用可能性】

【0139】

本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔で用いるキャリア箔付電解銅箔は、粗化处理の無い電解銅箔層を備えるため製造工程の省略が可能で、キャリア箔付電解銅箔としての製造コストは安価である。しかも、樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔に加工するときの樹脂層の形成にも特殊な装置を用いる必要がない。従って、安価な製品としての市場供給が可能となる。しかも、電解銅箔層の粗化处理を省略しても、従来のプリント配線板業界の常識を覆すほどに良好な基材樹脂との接着性を確保でき、回路エッチングのプロセスでも、オーバーエッチングタイムを設ける必要がなくなり、加工コストを大幅に削減することもできるのである。

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】 本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の模式断面図。

【図2】 本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の模式断面図。

【図3】 本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の模式断面図。

【図4】 本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の模式断面図。

【図5】 本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の模式断面図。

【図6】 本件発明に係る樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔の模式断面図。

【図7】 骨格材を含む樹脂層を構成する場合のフローを表す模式図。

【図8】 骨格材を含む樹脂層を構成する場合のフローを表す模式図。

【図9】 骨格材を含む樹脂層を構成する場合のフローを表す模式図。

【図10】 多層銅張積層板を製造フローを表す模式図。

【図11】 多層銅張積層板を製造フローを表す模式図。

【図12】 多層銅張積層板を加工して多層プリント配線板を製造するフローを表す模式図。

【図13】 多層銅張積層板を加工して多層プリント配線板を製造するフローを表す模

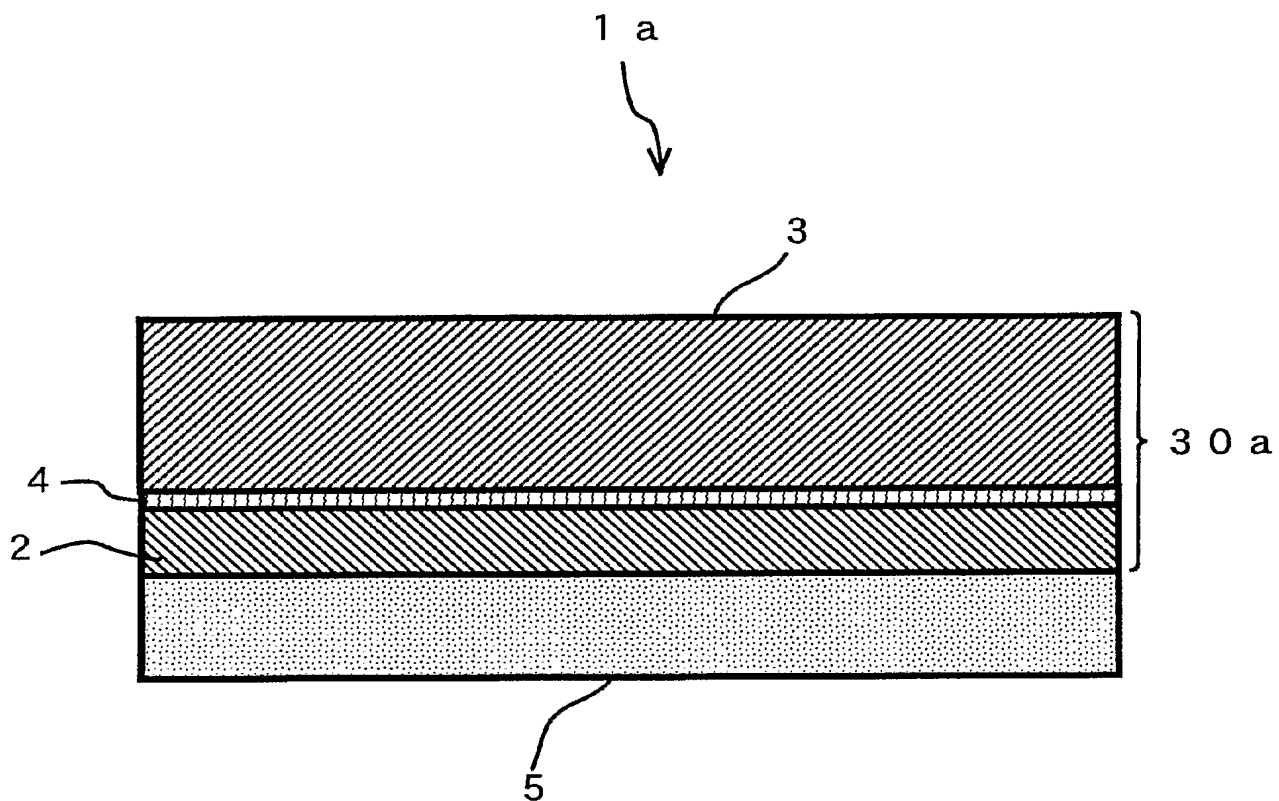
式図。

【符号の説明】

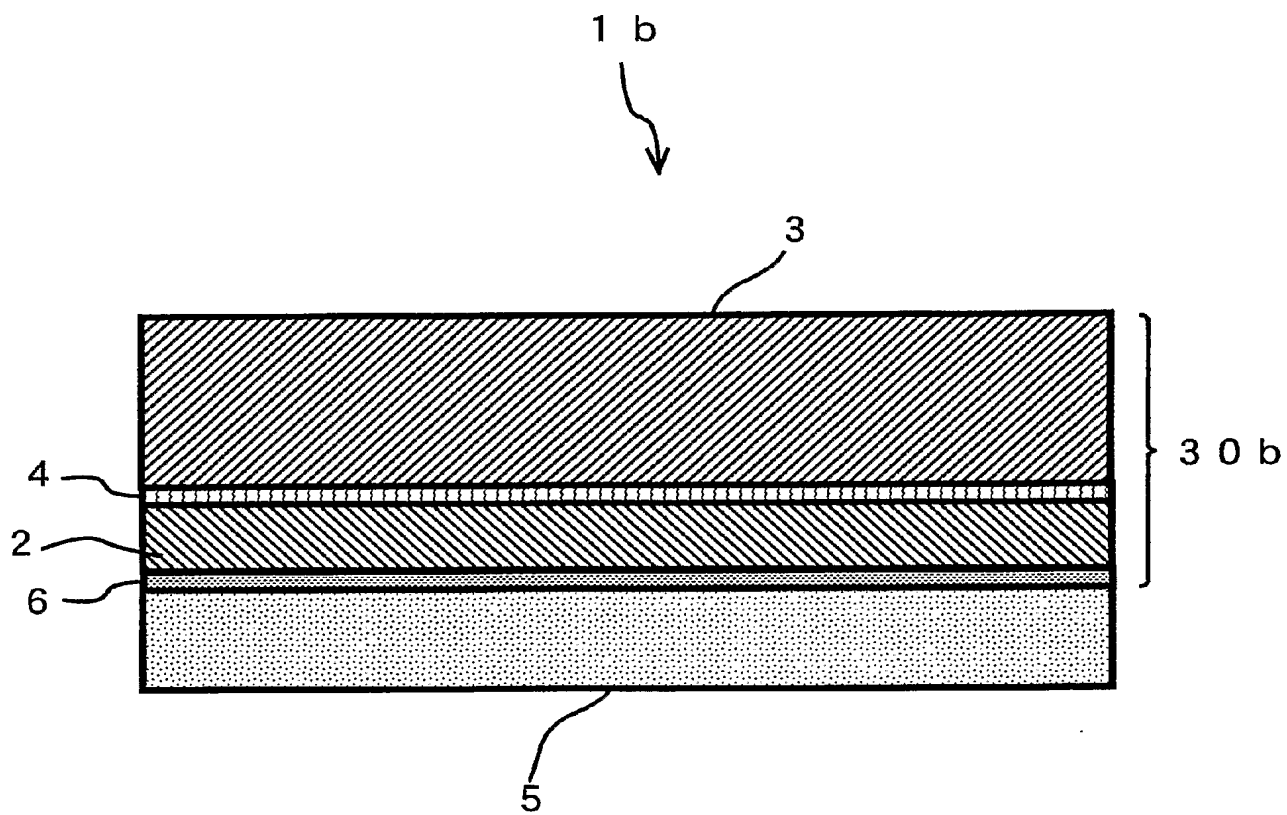
【0 1 4 1】

- 1 a ~ 1 f 樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔
- 2 電解銅箔層
- 3 キャリア箔層
- 4 接合界面層
- 5 樹脂層
- 6 シランカップリング剤処理層
- 7 金属防錆層
- 8 クロメート層
- 9 第1熱硬化樹脂層
- 1 0 骨格材（不織布若しくは織布）
- 1 1 圧着ロール
- 1 2 第2熱硬化樹脂層
- 1 3 加熱炉
- 1 4 ヒータ
- 2 0 両面銅張積層板
- 2 1 内層回路形成用銅箔層
- 2 2 薄付け銅メッキ層
- 2 3 メッキレジスト層
- 2 4 層間導通層
- 2 5 内層回路
- 2 6 多層銅張積層板
- 2 7 多層プリント配線板
- 3 0 a ~ 3 0 f キャリア箔付電解銅箔

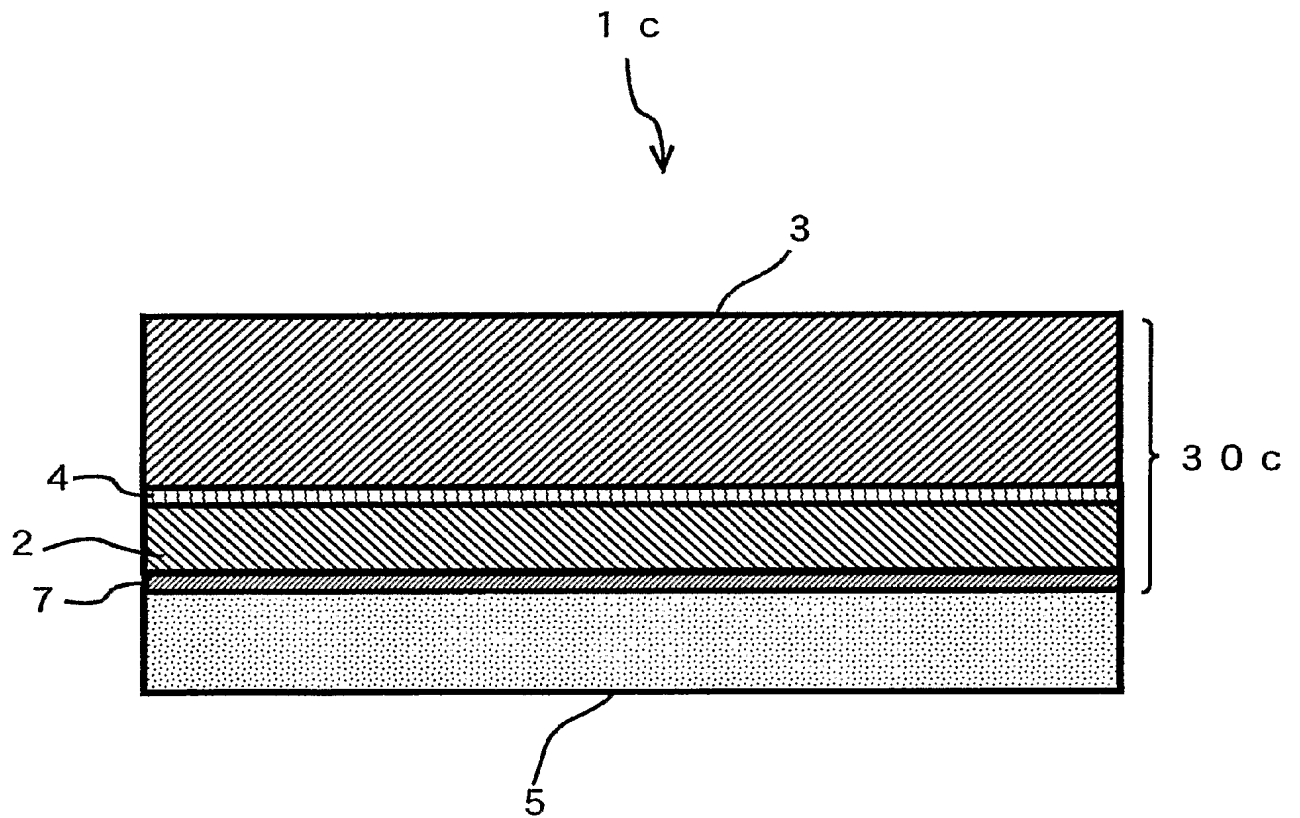
【書類名】 図面
【図 1】



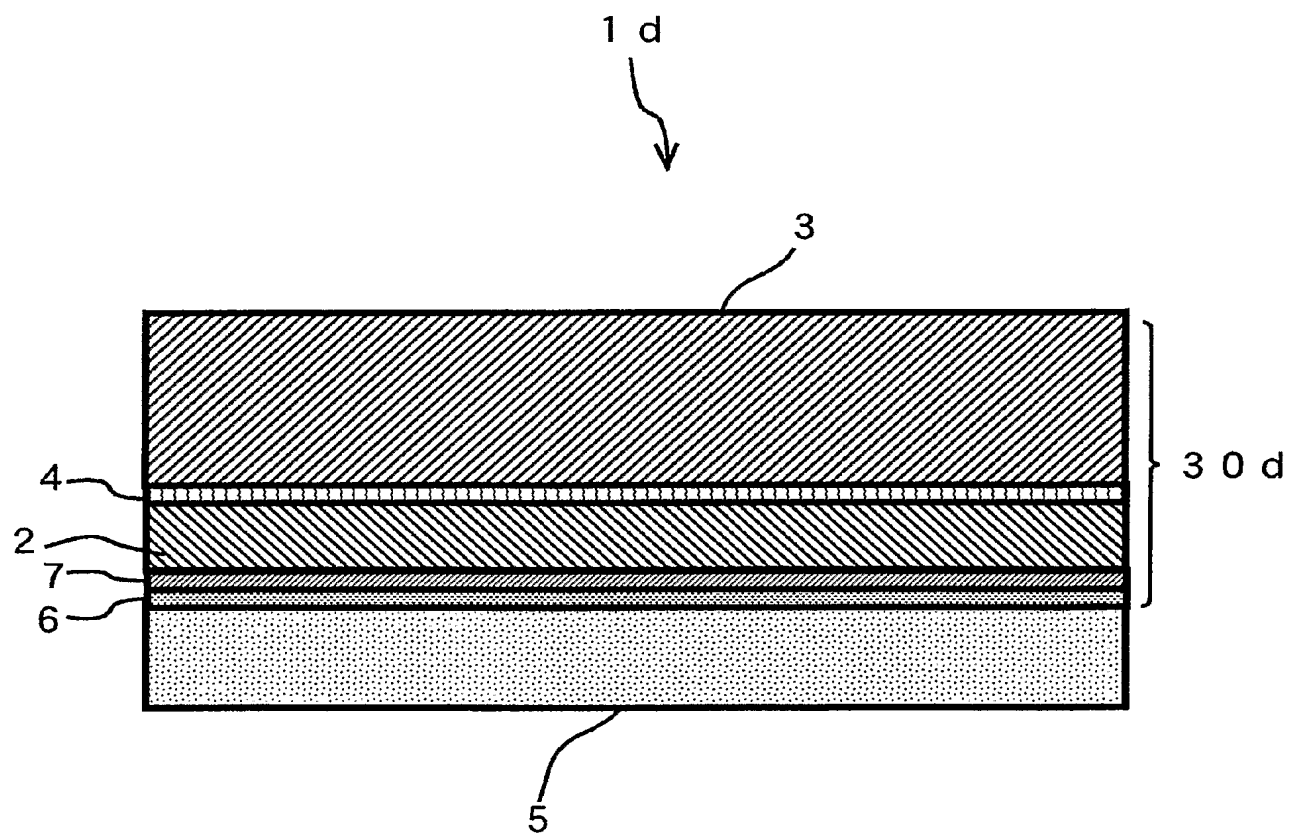
【図 2】



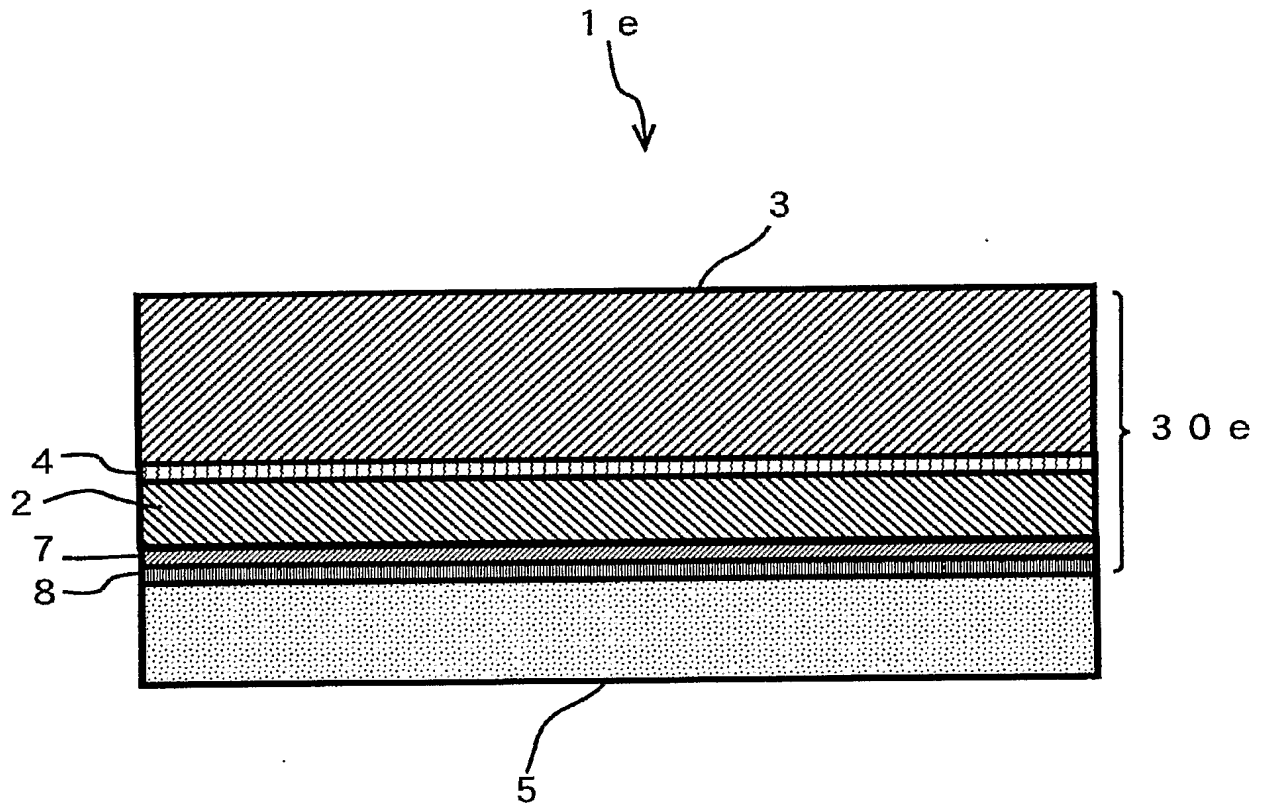
【図 3】



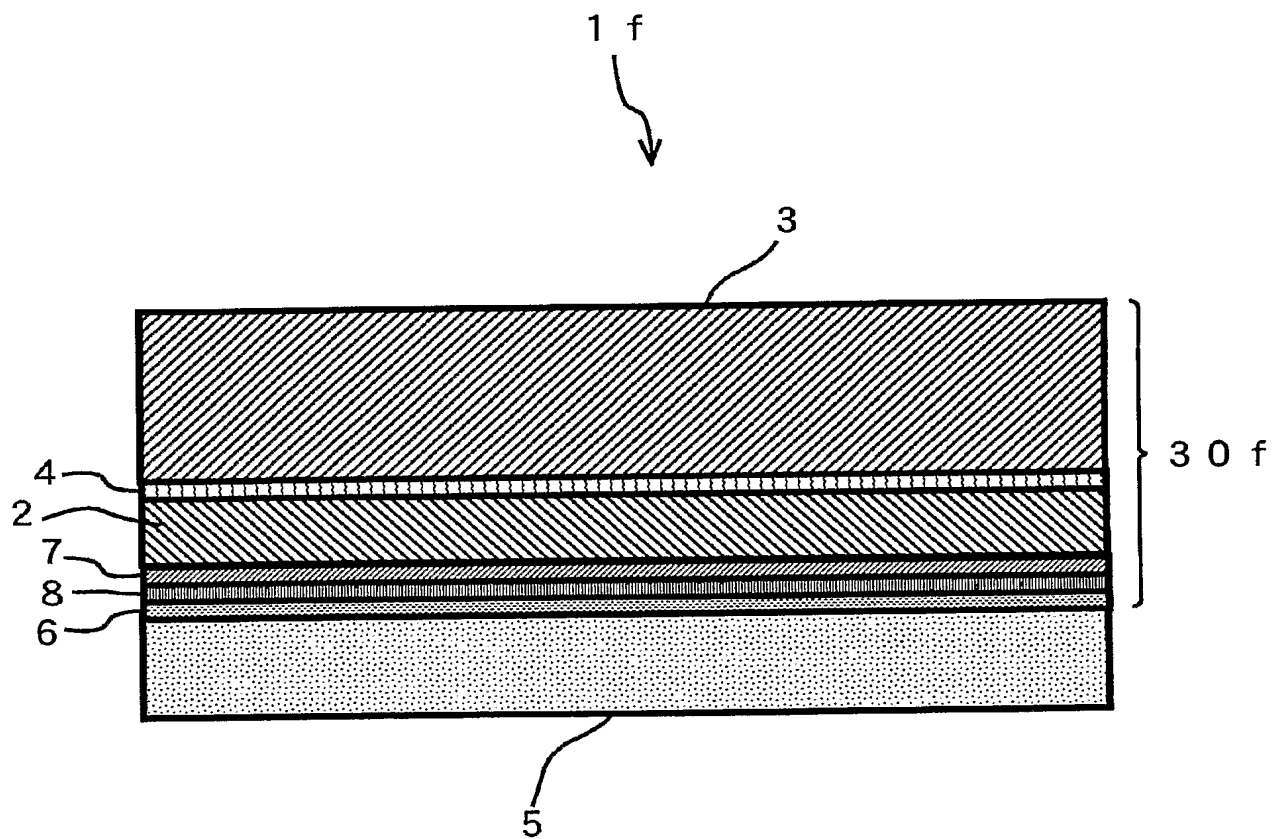
【図 4】



【図 5】

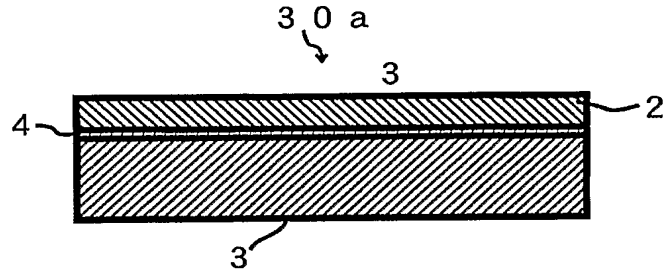


【図 6】

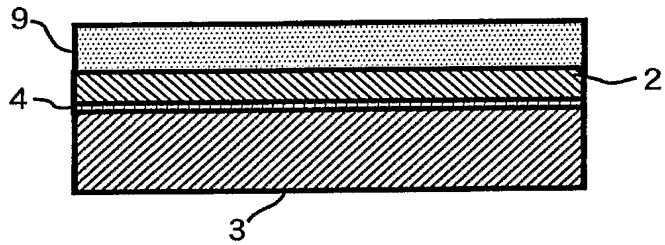


【図 7】

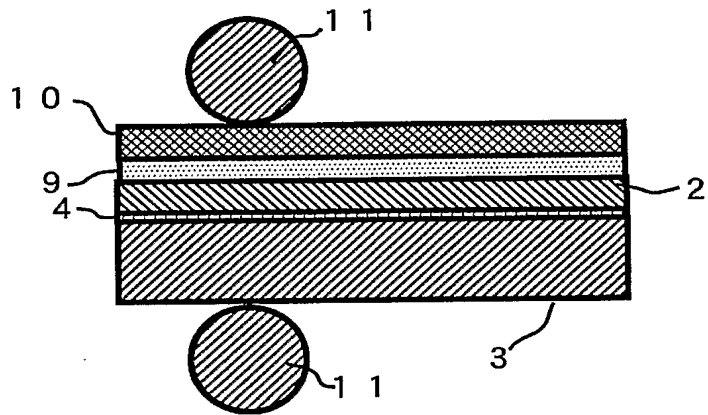
(1)



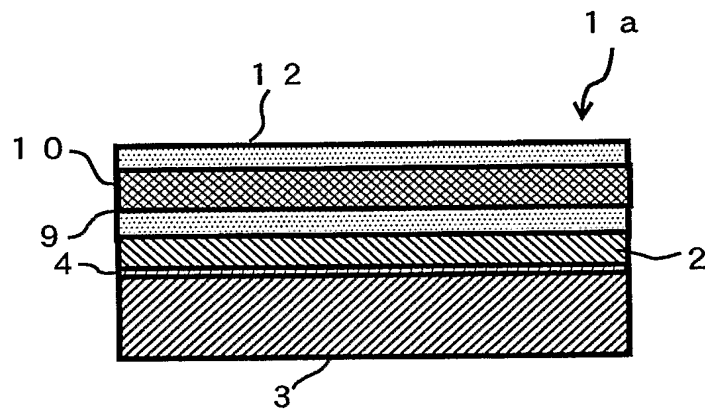
(2)



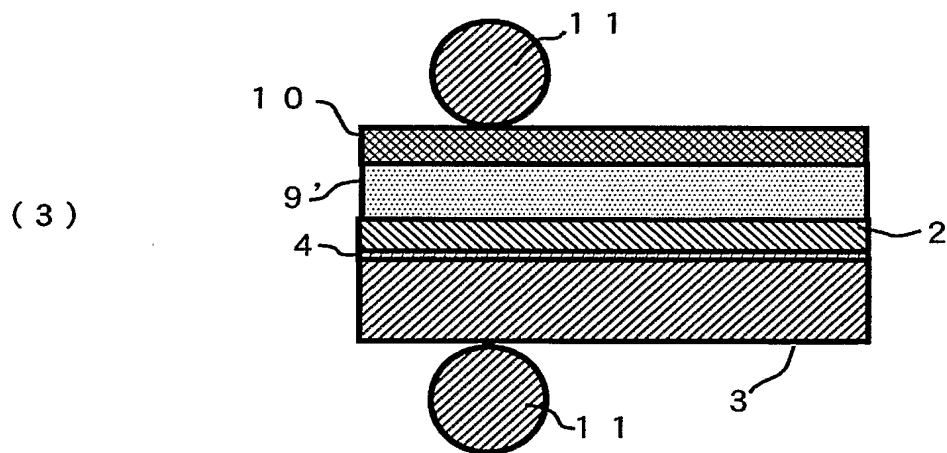
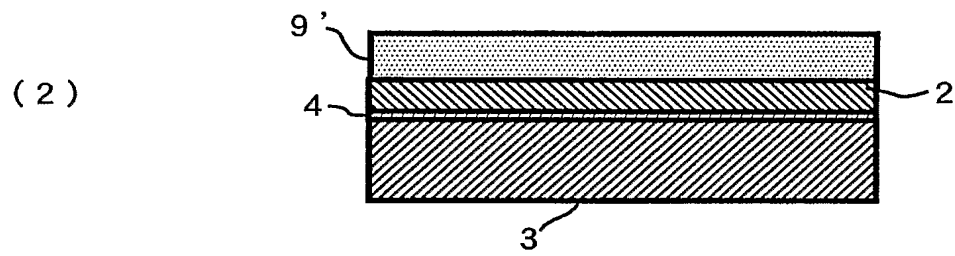
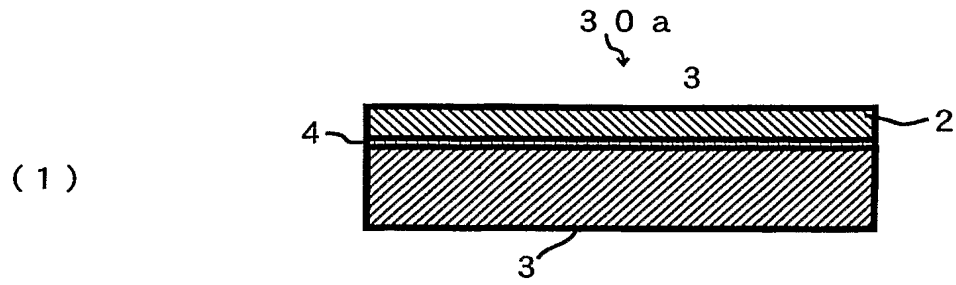
(3)



(4)

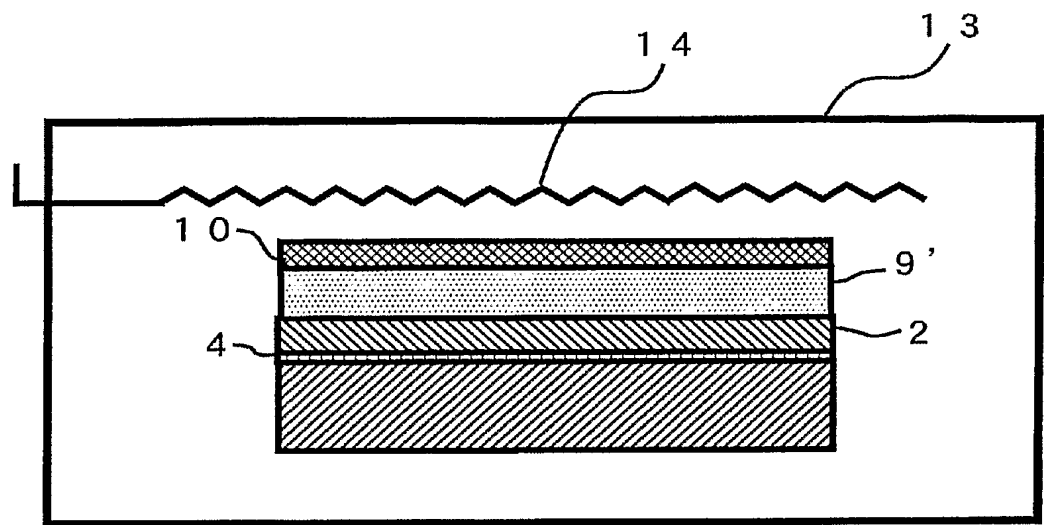


【図 8】

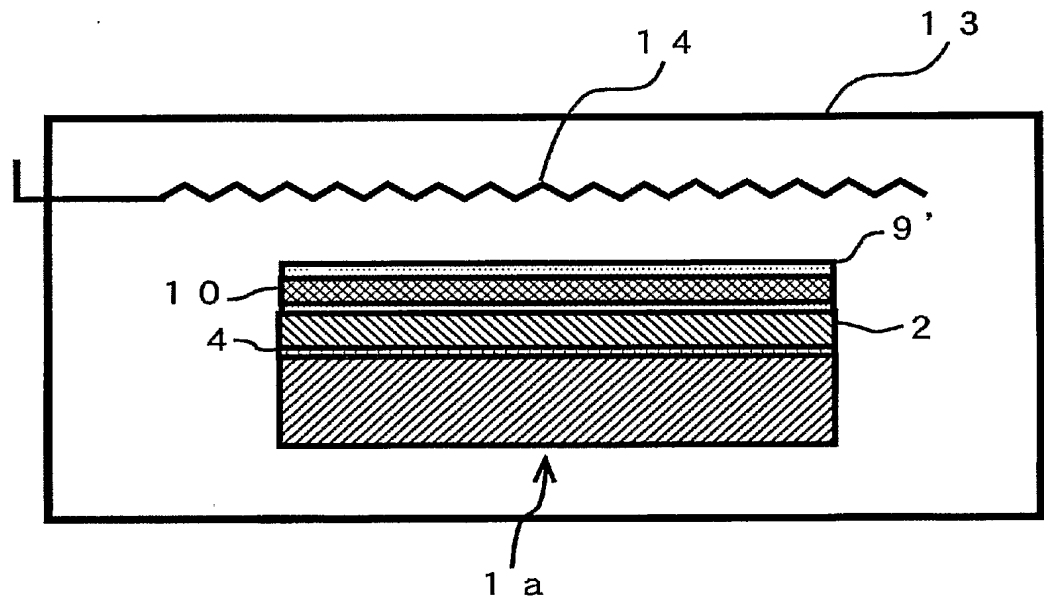


【図 9】

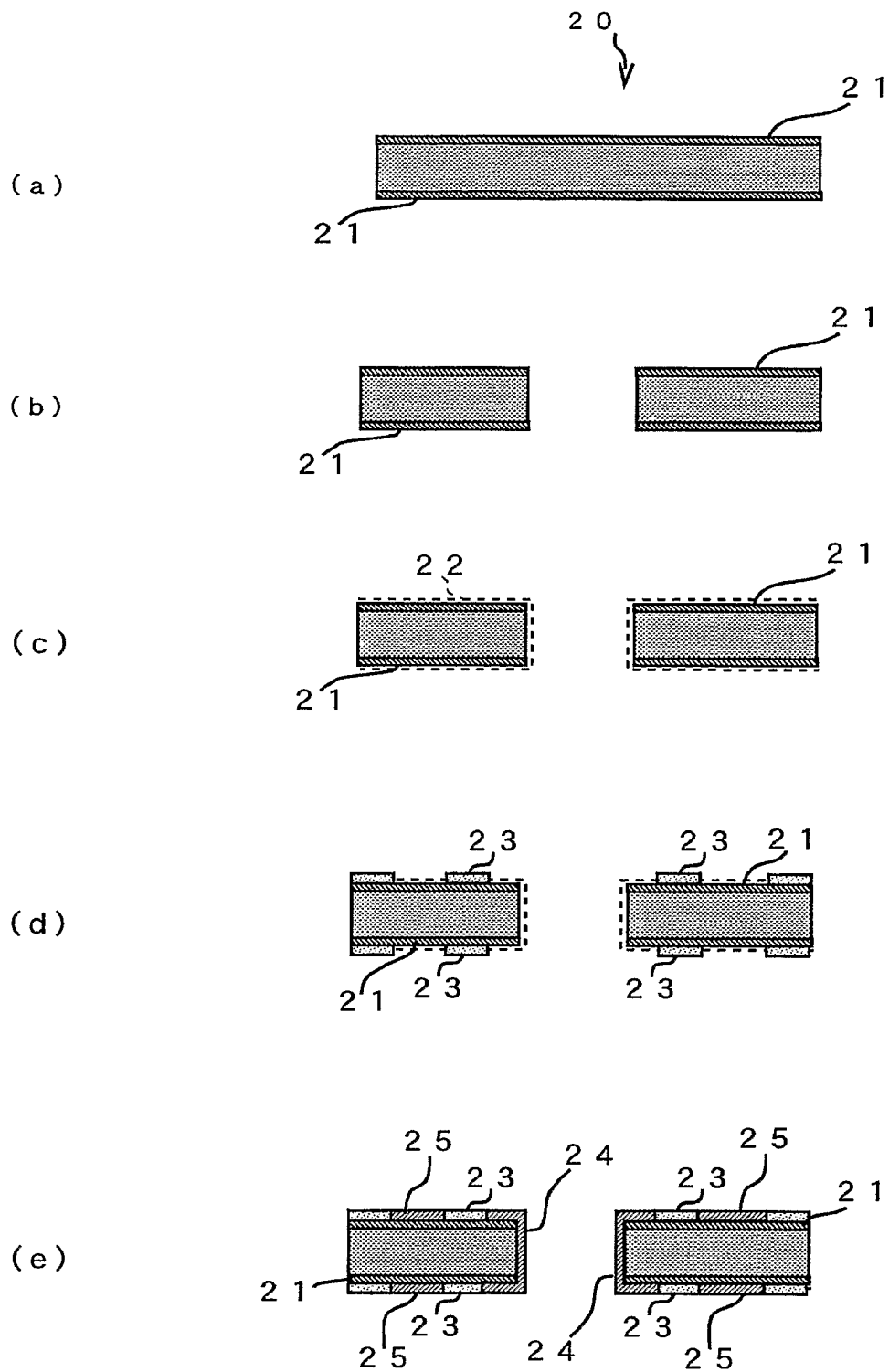
(4)



(5)

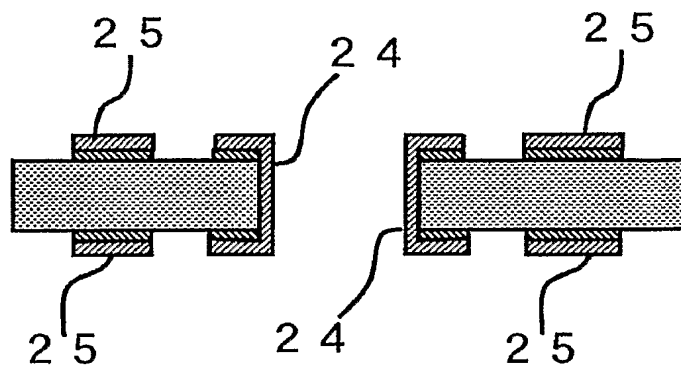


【図 10】

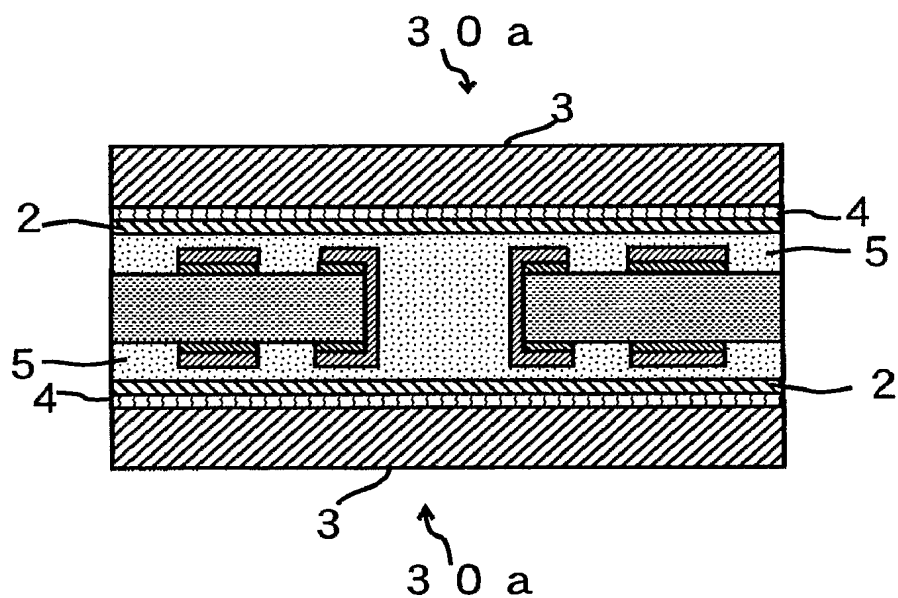


【図 11】

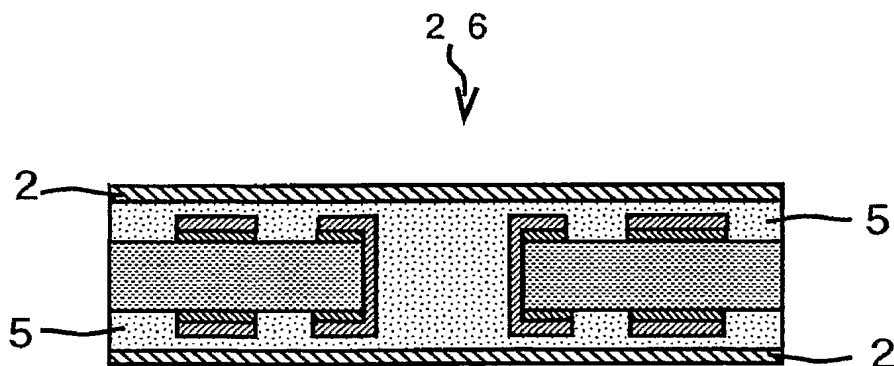
(f)



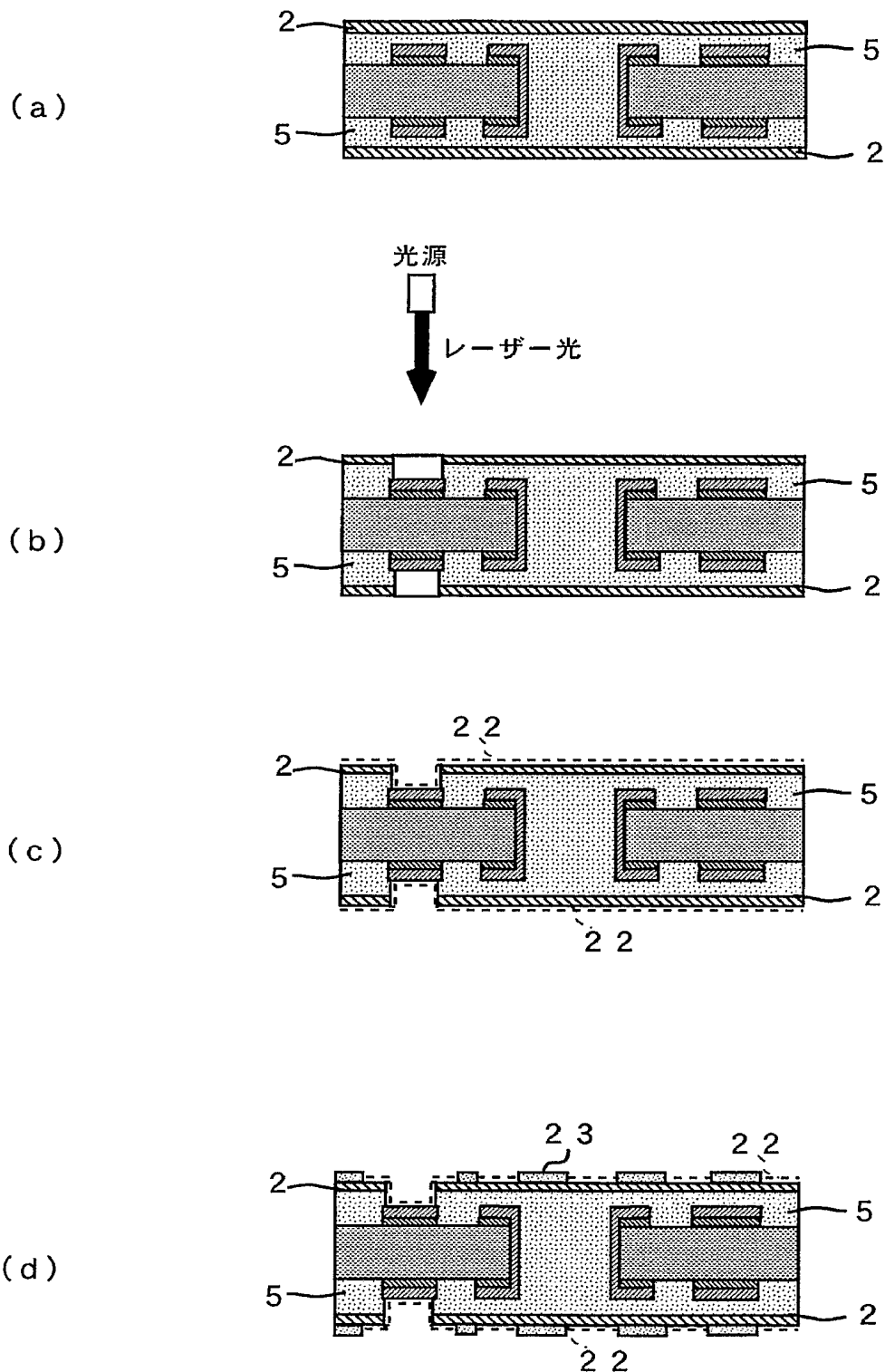
(g)



(h)

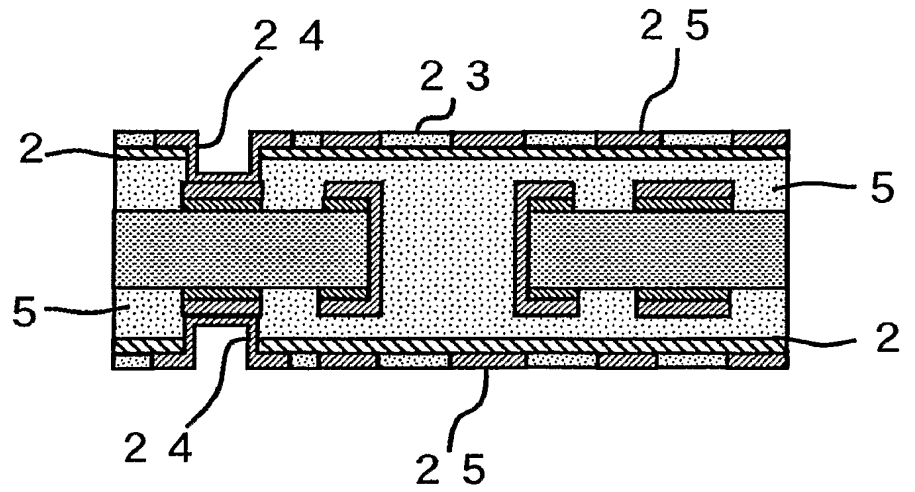


【図 12】

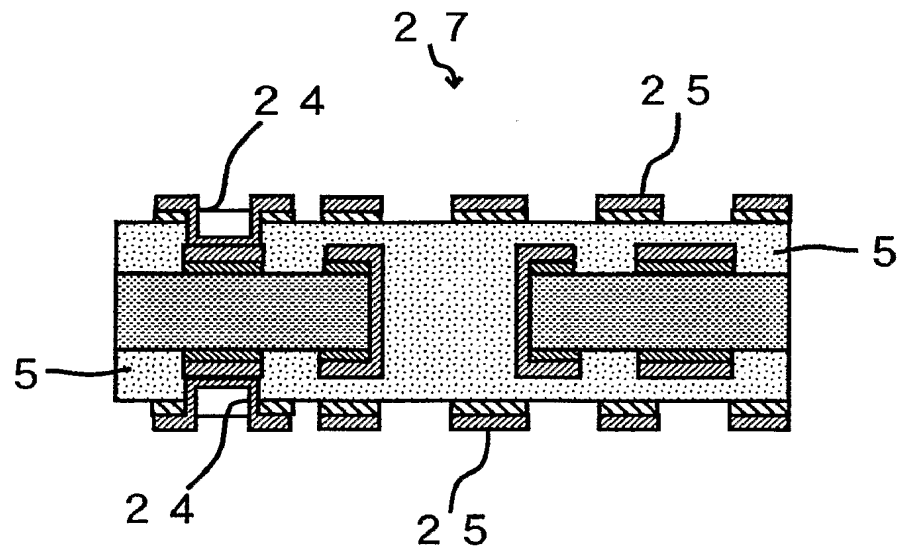


【図 13】

(d)



(e)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】粗化处理を施していない銅箔をプリント配線板に用いる技術であり、特にキャリア箔付電解銅箔を用いる方法を提供する。

【解決手段】絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔であって、当該キャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔の表面に接合界面層を備え、その接合界面層上に両面が平滑な電解銅箔層を備え、当該電解銅箔層の上に樹脂層を備えることを特徴とする絶縁層形成用の樹脂層を備えたキャリア箔付電解銅箔等を採用する。そして、この樹脂層を構成する樹脂組成物には、20～80重量部のエポキシ樹脂（硬化剤を含む）、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなるもの等を用いる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 0 7 5 2 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 1 8 3]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 1 月 1 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号
氏 名	三井金属鉱業株式会社